

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Espaço do Momento:**

**Modelos da Química Quântica**

**WILLIAN HERMOSO**

São Paulo  
02/07/2008

**WILLIAN HERMOSO**

**Espaço do Momento:  
Modelos da Química Quântica**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Química (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

São Paulo  
2008

Willian Hermoso

Espaço do momento: Modelos da Química Quântica

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Química (Físico-Química).

Aprovado em: \_\_\_\_\_

**Banca examinadora**

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

“Ao meu avô,  
João Hermoso,  
embora não vivendo o bastante para este  
momento, nunca se esqueceu de nenhum dos  
seus em suas preces ao Senhor, nosso Deus.”

Aos meus pais,  
Edson e Ercília,  
Pelo amor, compreensão, pelas orações em  
meu favor, e por terem me proporcionado a  
oportunidade de estudar.

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas, pela orientação recebida, pela atenção e pelo seu entusiasmo e confiança;

Aos meus irmãos Cleber e Beatriz pela motivação e apoio;

Aos meus colegas de grupo Tiago, Yuri, Antônio, Marina, Ana Paula e João pelo companheirismo, apoio e incentivo;

Aos meus colegas Jamir e Vitor pela amizade e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores e funcionários deste Instituto, pela presteza de sempre estar nos auxiliando;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pela bolsa de estudos recebida.

"O que sabemos é uma gota, o  
que não sabemos é um oceano."

Issac Newton

HERMOSO, W. **Espaço do Momento: Modelos da Química Quântica**. 2008. 145p.  
Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química) –  
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

## RESUMO

Em um curso tradicional de Química Quântica, os modelos estudados para ilustrar algumas das ferramentas da Mecânica Quântica relevantes para a compreensão da estrutura da matéria no nível atômico e molecular são apresentados no que se convencionou chamar, numa apresentação mais formal, de representação da posição. Nesta representação, o estado do sistema é descrito por uma função de onda dependente das posições das partículas que o constituem. Isso leva o estudante de química a uma concepção distorcida de que na natureza os estados dos sistemas devem ser obrigatoriamente descritos em termos das posições de suas partículas. Aqui mostramos que essa não é a única forma de abordar quanticamente a descrição de um sistema físico. Uma outra forma é servir-se da representação do momento, onde a função de estado depende do momento de cada uma das partículas. Existem dois caminhos para se obter as funções de estado na representação do momento. Uma delas é fazer-se a transformada de Fourier das funções de estado na representação da posição, e a outra é buscar resolver a equação de Schrödinger diretamente na representação do momento. Neste trabalho, foram discutidas essas duas abordagens para os modelos mais comuns estudados num curso de Química Quântica, sendo eles: a partícula na caixa, o oscilador harmônico, o átomo de hidrogênio, o átomo de hélio, o íon-molécula de hidrogênio ( $H_2^+$ ) e a molécula de hidrogênio ( $H_2$ ). Buscou-se mostrar uma perspectiva diferente na descrição desses sistemas bem como uma abordagem matemática distinta da usual e, também, as dificuldades, principalmente matemáticas, de sua aplicação e ensino num curso de Química Quântica.

**Palavras-chaves:** Representação do momento, Modelos da Química Quântica, espaço de configurações.

HERMOSO, W. **Momentum Space: Quantum Chemistry Models**. 2008. 140 p. Master's Dissertation – Graduate Program in Chemistry (Physical Chemistry) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

### **ABSTRACT**

In a conventional course in Quantum Chemistry, the models usually presented to illustrate the use of some quantum mechanical tools that are relevant for a comprehension of the structure of matter at the atomic and molecular levels are approached in a way that has been termed, in a more formal presentation, as position representation. In this representation, the state of a system is described by a wavefunction that is dependent on the positions of all particles that define the system. As a consequence of this presentation, chemistry students assimilate a distorted conception that in nature the state of a system must necessarily be described in terms of particles positions. Here we show that this is not the only way to approach quantum mechanically the description of a physical system. In an alternative way, known as momentum representation, the state function is expressed in a way that it is explicitly dependent on the momentum of each particle. There are two ways to obtain wavefunctions in the momentum representation. In of them, use is made of a Fourier transform of the wavefunctions in the position representation, and in the other one, an attempt is made to solve Schroedinger's equation directly in the momentum representation. In this work, we have discussed these two approaches by examining the most common models studied in a Quantum Chemistry course, namely: the particle in a box, the harmonic oscillator, the hydrogen atom, the helium atom, the hydrogen molecular ion, and the hydrogen molecule. We have tried to show a different physical perspective in the description of these systems as well as a distinct mathematical approach than the usual one, and also the difficulties, mainly mathematical, of applying and teaching this representation in a Quantum Chemistry course.

**Key words:** momentum representation, Quantum Chemistry models, configuration space.



## Sumário

Introdução.....	11
1. Teoria de Representação.....	15
1.1 Representação dos operadores.....	19
1.2 Comportamento matricial dos operadores.....	22
1.3 Equação de Schrödinger na forma matricial.....	27
1.4 Apresentação de Schrödinger da Mecânica Quântica.....	28
1.5 Apresentação de Heisenberg da Mecânica Quântica.....	29
1.6 A terminologia de diferentes escolas.....	30
1.7 Representações e apresentações.....	32
Referências bibliográficas.....	34
2. Partícula na caixa.....	35
2.1 O problema conhecido.....	35
2.2 Transformada de Fourier da solução na representação da posição.....	37
2.3 Solução no espaço do momento.....	39
2.4 As Distribuições de Probabilidade no Espaço do Momento.....	44
Referências bibliográficas.....	47
3. Oscilador harmônico.....	48
3.1 Oscilador no espaço da posição.....	49
3.2 Oscilador harmônico no espaço do momento.....	51
Apêndice A - Solução da equação do oscilador harmônico no espaço do momento.....	54
Apêndice B - Transformada de Fourier da solução do primeiro estado vibracional.....	60
Apêndice C - Estimando Incertezas para o Oscilador.....	64
Apêndice D - Equação do Oscilador Harmônico no Espaço do Momento.....	68
Apêndice E - Distribuição Clássica do Oscilador Harmônico .....	74
Referências bibliográficas.....	77

4. Átomo de Hidrogênio.....	78
4.1 O problema conhecido.....	78
4.2 O estado fundamental.....	80
4.3 Solução no espaço do momento.....	81
4.4 O estado fundamental sob uma perspectiva tridimensional.....	83
4.5 Sistema com soluções angulares.....	84
4.6 Soluções no espaço do momento.....	86
4.7 O modelo do átomo de hidrogênio e o espaço do momento.....	89
Apêndice A - Átomo de hidrogênio com $l = 0$ , segundo Ivash.....	90
Apêndice B - Prova da Identidade $e^{iktg^{-1}(x)} = \left[ \frac{1-ix}{1+ix} \right]^{k/2}$ .....	95
Apêndice C - Transformada de Fourier da função do estado eletrônico 1s.....	97
Apêndice D - Abordando o problema em coordenadas canônicas.....	99
Apêndice E - Transformada de Fourier da solução conhecida na representação de posição.....	103
Apêndice F - Equação de Schrödinger no espaço do momento.....	107
Apêndice G - Resolução da equação de Schrödinger no espaço do momento.....	110
Referências bibliográficas.....	112
5. Átomo de Hélio.....	114
5.1 Apresentação do problema.....	114
5.2 Método Variacional Iterativo.....	115
5.3 Solução da equação para o átomo de hélio.....	116
Referências bibliográficas.....	122
6. Íon Molécula de Hidrogênio ( $H_2^+$ ).....	123
6.1 A equação de Schrödinger no espaço do momento.....	123
6.2 A função de estado.....	124
6.3 Correções.....	125

Referências bibliográficas.....	129
7. Molécula de Hidrogênio (H <sub>2</sub> ).....	130
Referências Bibliográficas.....	134
8. Observações experimentais das distribuições do momento.....	135
8.1 O Espalhamento Compton.....	135
8.2 Espectroscopia de coincidência eletrônica.....	137
Referências bibliográficas.....	141
Considerações Finais.....	143
Súmula Curricular.....	145

## Introdução

Em um curso de Química Quântica tradicional, o aluno tem seus primeiros contatos com alguns conceitos fundamentais da Mecânica Quântica abordando e analisando alguns sistemas fisicamente simples, que ilustram uma maneira de se pensar distinta da física clássica. Dessa forma, até esta fase, e até mesmo em cursos mais avançados, dificilmente o professor enfatiza que se está trabalhando no que se convencionou chamar de espaço ou representação da posição. Nesta representação, o estado do sistema é descrito em função das posições das partículas e, naturalmente, o aluno adquire a impressão que a descrição dos sistemas em Química Quântica é toda baseada na posição de cada uma das partículas, não havendo outra possibilidade de caracterizar o sistema. Nesta dissertação, procuramos mostrar que essa não é a única forma de abordar a Mecânica Quântica, e que existe uma outra forma baseada no momento de cada uma das partículas; essa outra alternativa de trabalhar se convencionou chamar de representação ou espaço do momento. Nesta representação, a função de estado é expressa em função do momento, e como as interações físicas entre as partículas não foram alteradas, os autovalores (energias) dos possíveis estados continuam sendo os mesmos.

Dois são os caminhos que nos levam à função de estado no espaço do momento: um é resolver a equação de Schrödinger no espaço da posição, como é habitual, e, a seguir, realizar transformada de Fourier dessa solução; a outra forma é construir a equação de Schrödinger no espaço do momento e procurar algum meio de solucioná-la. O primeiro caminho implica em resolver uma equação diferencial seguida de uma transformação integral. Já o segundo caminho, implica em resolver uma equação integro-diferencial, que por natureza é de trato matemático aparentemente mais complexo.

Neste trabalho, procuramos apresentar, de forma sistemática, as duas maneiras distintas de se obter as soluções da equação de Schrödinger para os modelos frequentemente

estudados nos cursos de Química Quântica, e tentar encontrar, dessa forma, uma perspectiva física diferente de cada modelo. Como consequência, fomos levados a tratar com técnicas matemáticas avançadas relacionadas ao contexto abordado que até o momento não tínhamos encontrado.

No Capítulo 1, tratamos da contextualização da nova representação abordada dentro da Mecânica Quântica. Desta forma, na primeira seção trazemos a representação da função de onda como é conhecida, e como poderia ser transformada para a nova representação. Posteriormente, nas seções seguintes, tratamos da construção de operadores em uma determinada representação, além de expor algumas de suas características algébricas. Prosseguindo, tratamos as formas distintas de como a Mecânica Quântica é abordada, distinguindo as apresentações das representações da Mecânica Quântica, assunto esse que gera alguma confusão de terminologia.

No Capítulo 2, desenvolvemos o modelo da partícula na caixa, mostrando como é possível encontrar as soluções no espaço de momento através da transformada de Fourier, assim como discutimos as dificuldades de solução do problema direto no espaço do momento. Prosseguindo, discutimos a solução da equação da partícula livre, que nos parece ser um ponto de partida para se chegar à solução do problema da partícula na caixa. Também propusemos caminhos possíveis que poderiam nos levar à solução encontrada com a transformada de Fourier. Embora, não solucionando o problema por completo, foi possível analisar as funções de estado e suas respectivas distribuições de probabilidades obtidas através da transformada de Fourier.

No Capítulo 3, tratamos do oscilador harmônico fazendo a transformada de Fourier para o estado fundamental e, a seguir, extrapolando a técnica da transformada para um estado  $n$  qualquer. Foi possível encontrar não apenas a equação no espaço do momento, mas também solucioná-la, dando ênfase à semelhança matemática nas duas representações para este

sistema. No fim do capítulo, analisamos suas soluções de forma semelhante à feita nos livros-textos para as soluções no espaço da posição.

No Capítulo 4, abordamos o átomo de hidrogênio. Partindo do problema conhecido, foi possível explorar diversas formas de tratar o problema. Começamos com a transformada de Fourier do estado fundamental e, a seguir, buscamos soluções para os estados com simetria esférica, isto é, com  $l$  igual a zero, proporcionando assim um tratamento mais didático do problema. Prosseguimos com a transformada da solução geral, utilizando técnicas matemáticas mais avançadas. Desta forma, abordamos o problema utilizando operadores que melhor satisfaçam as propriedades de Hermiticidade requeridas pela Mecânica Quântica, e que nos possibilite encontrar relações de incertezas mais próximas da relação de Heisenberg. Além deste tratamento, apresentamos e discutimos a solução analítica da equação de Schrödinger no espaço do momento. No final do Capítulo, analisamos suas soluções através de suas respectivas distribuições de probabilidades.

No Capítulo 5, seguindo a seqüência convencional, abordamos o átomo de hélio, apresentando a equação na representação do momento e mostrando a utilização de um método variacional iterativo para solucioná-la. Mostramos como é possível tratar o problema com funções de partida obtidas com a transformada do estado fundamental do hidrogênio e também usando funções gaussianas.

No Capítulo 6, é abordado o íon molécula de hidrogênio  $H_2^+$ , que por ser o sistema molecular mais simples, é o protótipo para o tratamento de moléculas mais complexas. Esse problema ilustra as dificuldades para o tratamento do problema no espaço do momento de sistemas com mais de um núcleo.

No Capítulo 7, abordamos a molécula de hidrogênio,  $H_2$ , que por ser a molécula neutra mais simples da natureza é também um modelo para a caracterização de moléculas mais complexas, pois nela, além da interação internuclear, temos também a interação intereletrônica.

No último Capítulo procuramos contextualizar o nosso trabalho em situações onde as funções de estado na representação do momento são mais convenientes de se trabalhar do que no espaço da posição. A primeira situação é no tratamento de Perfil Compton, utilizado para analisar a estrutura eletrônica de alguns sistemas como superfícies metálicas e cristalinas, nos auxiliando a entender um pouco melhor a dinâmica de estruturas eletrônicas conjuntamente com experimentos de difração de raio-X. De forma sucinta, foi possível também tratar da técnica de espectroscopia de coincidência de elétrons, que também nos fornece uma descrição dinâmica da estrutura eletrônica através de colisões de feixes eletrônicos com elétrons de moléculas ou átomos.

## 1. Teoria de Representação

Antes de tratarmos deste assunto especificamente, é importante ressaltar que a abordagem aqui utilizada tem como referência um estudante de química e os conhecimentos básicos por ele adquirido na sua formação acadêmica convencional.

Na Mecânica Quântica, como já conhecido, o estado de um sistema, ou de uma partícula para simplificar, é completamente descrito por uma função de onda normalizada  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . Como para potenciais não dependentes do tempo não há alterações da distribuição eletrônica com a evolução do tempo, é comum trabalhar, em um primeiro instante, com a função de onda independente do tempo, ou seja, apenas com  $\Psi(\mathbf{r})$ . Essa função deve obedecer à equação de Schrödinger,

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

onde,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}).$$

Nessa equação,  $\hat{T}$  é o operador da energia cinética, usualmente expresso na forma diferencial (em coordenadas cartesianas) como mostrado abaixo e  $V(\mathbf{r})$  a energia potencial, dependente somente das coordenadas da posição da partícula,

$$2m\hat{T} = \hat{\mathbf{p}}^2 = \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = (-i\hbar \nabla) \cdot (-i\hbar \nabla) = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right), \quad (1.2)$$

sendo  $\hat{\mathbf{p}}$  o operador do momento linear. Usualmente, mostra-se que uma equação de autovalores pode ser escrita como

$$\hat{\mathbf{p}} \Psi_p = -i\hbar \nabla \Psi_p = \mathbf{p} \Psi_p \quad (1.3)$$

Neste exemplo, a função que satisfaz essa relação pode ser expressa como,  $\hbar^{-3/2} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$ , função essa representativa fisicamente de uma onda plana.



Embora não mencionado, de um modo geral, nos livros textos de química quântica, essa maneira de representar o estado de um sistema como função da variável  $\mathbf{r}$  (posição da partícula),  $\Psi(\mathbf{r})$ , é chamada de representação da posição. Nessa representação, o valor médio de um dado operador é obtido através da relação

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \Psi^*(\hat{O})\Psi d^3 r . \quad (1.4)$$

No caso específico do operador do momento linear, temos

$$\langle \hat{p} \rangle = \int \Psi(\mathbf{r})^* (-i\hbar \nabla) \Psi(\mathbf{r}) d^3 r .$$

Podemos ainda, alternativamente, expressar a função na representação da posição se fizermos sua expansão em termos das autofunções do operador do momento visto acima, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{h^3}} \int \Phi(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} d^3 p = \int \Phi(\mathbf{p}) \Psi_p d^3 p \ddagger \quad (1.5)$$

onde a integração é estendida por todo espaço do momento. Notamos que essa expansão é bem conhecida matematicamente, pois a função  $\Phi(\mathbf{p})$  é apenas a transformada de Fourier de  $\Psi(\mathbf{r})$ .

Olhando mais atentamente para a transformada integral acima, uma vez que a função  $\Phi(\mathbf{p})$  é a transformada de Fourier de  $\Psi(\mathbf{r})$ , é evidente que a função  $\Phi(\mathbf{p})$  descreve completamente o estado da partícula de modo equivalente à função  $\Psi(\mathbf{r})$ . Essa forma alternativa de expressar o estado de um sistema através da função  $\Phi(\mathbf{p})$  é conhecida como representação do momento. Note que  $\Phi(\mathbf{p})$  pode ser escrita como mostrado na expressão (1.6) abaixo, o inverso da transformada de Fourier,

$$\Phi(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{h^3}} \int \Psi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} d^3 r = \int \Psi(\mathbf{r}) \Psi_p^* d^3 r . \quad (1.6)$$

---

‡  $\Psi_p$  forma o que é chamado em matemática de base contínua, e a maneira de expandir uma função em uma base contínua é como mostrado acima, utilizando a integral.

Então, se  $\Phi(\mathbf{p})$  é conhecida, podemos determinar  $\Psi(\mathbf{r})$  pela transformada, e se  $\Psi(\mathbf{r})$  é conhecida, podemos fazer o caminho contrário, via o inverso da transformada. Examinando a transformada inversa notamos que, expandindo  $\Phi(\mathbf{p})$  em termos de  $\Psi_p^*$ , obtemos a função de estado na representação da posição. Destacamos, ainda que a normalização de  $\Psi(\mathbf{r})$  implica na de  $\Phi(\mathbf{p})$ , ou seja, se uma função está normalizada, a outra, sendo a transformada de Fourier, também estará, e isso pode ser facilmente representado pela relação a seguir,

$$\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d^3 r = \int |\Phi(\mathbf{p})|^2 d^3 p . \quad (1.7)$$

Como introduzido nos livros-textos (representação da posição), o operador  $\hat{\mathbf{r}}$  é um operador multiplicativo e seu valor médio é dado pela relação [1]

$$\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \int \Psi^* \mathbf{r} \Psi d^3 r . \quad (1.8)$$

Já no caso da representação do momento, fazendo a transformada de Fourier, temos a relação a seguir

$$\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}) i \hbar \nabla_p \Phi(\mathbf{p}) d^3 p \quad (1.9)$$

onde,  $\nabla_p$  é o operador gradiente em relação às coordenadas de  $\mathbf{p}$ , ou seja, o operador da posição agora passou a ser um operador diferencial. Essa mudança de representação pode ser obtida substituindo primeiro  $\Psi(\mathbf{r})$  por sua expansão contínua (eq. 1.5)

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}) d^3 r \\ &= \iiint \Phi^*(\mathbf{p}) \Psi_p^* \mathbf{r} \Phi(\mathbf{p}') \Psi_p' d^3 p d^3 p' d^3 r \\ &= \iint \Phi^*(\mathbf{p}) \Phi(\mathbf{p}') \int \Psi_p^* \mathbf{r} \Psi_p' d^3 r d^3 p d^3 p' \end{aligned} \quad (1.10)$$

A seguir, fazendo-se uso da identidade  $\mathbf{r} \Psi_p' = -i \hbar \nabla_p \Psi_p'$ , onde,  $\Psi_p'$  é uma autofunção de  $\mathbf{r}$  na representação de momento, e substituindo acima obtemos a relação

$$\begin{aligned} \int \Psi_p^* \mathbf{r} \Psi_p' d^3 r &= \int \Psi_p^* (-i \hbar \nabla_p) \Psi_p' d^3 r \\ &= (-i \hbar \nabla_p) \int \Psi_p^* \Psi_p' d^3 r \end{aligned}$$

$$= (-i\hbar\nabla_{\mathbf{p}'})\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (1.11)$$

Substituindo esse resultado na equação (1.10), temos

$$\langle \hat{r} \rangle = \iint \Phi(\mathbf{p})\Phi(\mathbf{p}') (-i\hbar\nabla_{\mathbf{p}'})\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') d^3p d^3p' \quad (1.12)$$

Integrando por partes esta última expressão, temos

$$\langle \hat{r} \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}) \left\{ \Phi(\mathbf{p}')(-i\hbar)\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int (-i\hbar\nabla_{\mathbf{p}'})\Phi(\mathbf{p}')\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') d^3p' \right\} d^3p.$$

Se a função é normalizável, no limite do espaço que estamos trabalhando a função tenderá a zero, portanto, o primeiro termo da relação acima será zero; já o segundo termo, usando a propriedade da função delta de Dirac, obtemos a seguinte relação

$$\langle \hat{r} \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p})(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}})\Phi(\mathbf{p}) d^3p. \quad (1.13)$$

Mostramos, assim que, na representação do momento, o operador da posição que era multiplicativo na representação de coordenadas passou a ser um operador diferencial. Salientamos, ainda, que a função de onda na representação do momento, assim como na representação da posição, nos permite calcular distribuições de probabilidades. No caso da representação da posição, sua interpretação já é bem conhecida dos químicos, mas na representação do momento ela nos oferece uma perspectiva nova.

Considere, por exemplo, o átomo de hidrogênio. Como químicos fomos ensinados a pensar sobre a probabilidade de encontramos o elétron em um dado ponto em torno do próton. Nesta nova representação, passamos a pensar em termos da probabilidade de o elétron ter um certo momento linear. Não mais pensamos em termos de posição no espaço, fato esse que para alguns pode causar uma certa estranheza.

Vale ainda destacar que a estrutura lógica da mecânica quântica nos garante que essas funções de onda (tanto na representação da posição, assim como na representação do momento) são equivalentes, descrevendo o estado da partícula completamente. As duas formas de descrição nos fornecem os mesmos autovalores de energia e os mesmos valores

médios das outras observáveis, que são as informações que podem ser verificadas experimentalmente em sistemas reais.

Nesta dissertação, o enfoque está voltado apenas para a representação do momento, mas, outras representações são possíveis. Brevemente tratada em textos de Mecânica Quântica, encontramos, por exemplo, a representação de energia. Nela, procura-se expandir a função de onda do sistema em termos de autofunções da energia.

Lembramos que um sistema arbitrário pode possuir valores de energia (autovalores do operador hamiltoniano) quantizados ou contínuos, dependendo das condições em que se encontra. Por simplicidade, vamos trabalhar com um sistema quantizado, ou seja, adotaremos uma condição onde encontramos apenas autovalores discretos (ou seja,  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ ). Para cada autovalor ou cada estado existe uma autofunção associada formando então um conjunto de funções ortonormais ( $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$ ). Podemos, portanto, expandir uma função de estado arbitrária em termos dessas funções, como na relação abaixo

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n a_n \Psi_n(\mathbf{r}),$$

onde o conjunto dos coeficientes  $a_n$  é a representação de energia do estado  $\Psi(\mathbf{r})$ .

## 1.1 Representação dos operadores

Como vimos na seção anterior, podemos representar as funções de ondas de várias formas possíveis e que basta escolher uma forma conveniente para trabalhar e utilizá-la. No entanto, quando expressamos as funções de onda em uma determinada representação, temos também que expressar os operadores nessa mesma representação. Para entendermos como isso é feito, vamos primeiro analisar o emprego de um determinado operador em uma equação, cuja expressão genérica no espaço da posição pode ser dada pela equação

$$\hat{L}(-i\hbar \nabla \cdot \mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}), \quad (1.14)$$

onde  $\hat{L}$  é o operador que transforma  $\Psi$  em uma nova função  $\varphi$ .

Se estivermos interessados em trabalhar na representação do momento, por exemplo, como esse operador seria expresso? Para vermos como isso é feito, expressaremos primeiro as funções  $\Psi$  e  $\varphi$  na equação (1.14) em uma representação integral tendo o momento no integrando, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int a(\mathbf{p}) \Psi_p(\mathbf{r}; \mathbf{p}) d\mathbf{p} \text{ e } \Phi(\mathbf{r}) = \int b(\mathbf{p}) \Psi_p(\mathbf{r}; \mathbf{p}) d\mathbf{p}, \quad (1.15)$$

onde  $\Psi_p(\mathbf{r}; \mathbf{p})$  é a autofunção do operador do momento linear na representação da posição ( $\hat{\mathbf{p}} \Psi_p = \mathbf{p}_0 \Psi_p$ ). Para simplificar a discussão, vamos trabalhar em uma dimensão.

Considerando as relações (1.15) e (1.14), podemos escrever a equação abaixo

$$\hat{L} \int a(p) \Psi_p(x; p) dp = \int b(p) \Psi_p(x; p) dp. \quad (1.16)$$

Para encontrarmos uma expressão para  $\hat{L}$ , basta multiplicarmos a equação (1.16) por  $\Psi_p^*(x; p)$  e integrarmos em toda extensão de  $x$  (coordenada da posição), obtendo a seguinte equação

$$\int \Psi_p^*(x; p) \hat{L} \int a(p) \Psi_p(x; p) dp dx = \int \Psi_p^*(x; p') \int b(p) \Psi_p(x; p') dp dx. \quad (1.17)$$

Se  $\hat{L}$  está expresso na representação da posição, como é o caso, então, podemos inverter as integrais, de tal forma que,

$$\int a(p) \int \Psi_p^*(x; p') \hat{L} \Psi_p(x; p) dx dp = \int b(p) \int \Psi_p^*(x; p') \Psi_p(x; p) dx dp. \quad (1.18)$$

Para simplificar essa equação, vamos primeiro utilizar a propriedade de ortogonalidade do conjunto de funções  $\{\Psi_p\}$ ,

$$\int \Psi_p^* \Psi_{p'} dx = \delta(p' - p) \quad (1.19)$$

e, em seguida, reescrever a integral do operador da seguinte forma,

$$\int \Psi_p^*(x; p') \hat{L} \Psi_p(x; p) dx = L(p', p). \quad (1.20)$$

Então, a equação (1.18), após a substituição de (1.19) e (1.20), tomará a seguinte forma

$$\int a(p)L(p',p)dp = \int b(p)\delta(p'-p)dp ,$$

que levando em consideração a propriedade da função delta de Dirac, se reduz a

$$\int a(p)L(p',p)dp = b(p') . \quad (1.21)$$

Notamos que a equação (1.21) é a representação do momento da equação inicial (1.14) e que, na equação (1.20), a função  $L(p', p)$  é uma função que depende das variáveis contínuas  $p$  e  $p'$ , muitas vezes chamadas de índices da função. Nessa linguagem algébrica, para cada par de valores de  $p$  e  $p'$  a função  $L(p', p)$  poderá ser visto como um “elemento de matriz” e o conjunto de todos os valores da função  $\{L(p', p)\}$  como uma matriz infinita contínua.

Ampliando um pouco mais esta apresentação, vamos abordar a seguir uma representação alternativa à do espaço de momento, mais especificamente, a representação da energia. Partindo da equação (1.14), vamos fazer o mesmo tratamento da representação do momento. Primeiro, expandimos as funções  $\Psi$  e  $\varphi$  em autofunções de energia, como escrito abaixo,

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n \quad \text{e} \quad \varphi = \sum_n b_n \Psi_n \quad (1.22)$$

onde  $a_n$  e  $b_n$  são os coeficientes da expansão e os conjuntos  $\{a_n\}$  e  $\{b_n\}$  são as representações da energia das funções  $\Psi$  e  $\varphi$ , respectivamente. Substituindo as expansões (1.22) em (1.14) temos

$$\begin{aligned} \hat{L}\Psi &= \hat{L} \sum_n a_n \Psi_n = \varphi = \sum_n b_n \Psi_n \\ \sum_n a_n \hat{L}\Psi_n &= \sum_n b_n \Psi_n \end{aligned} \quad (1.23)$$

A seguir, para acharmos a representação de  $\hat{L}$ , multiplicamos a equação (1.23) por  $\Psi_m^*$  e integramos, encontrando a seguinte relação

$$\sum_n a_n \int \Psi_m^* \hat{L} \Psi_n dV = \sum_n b_n \int \Psi_m^* \Psi_n dV,$$

onde  $dV$  é o elemento de integração no espaço no qual as funções estão  $\Psi_m^*$  representadas.

Utilizando a propriedade de ortonormalização de  $\Psi_m^*$ , temos

$$\sum_n a_n \int \Psi_m^* \hat{L} \Psi_n dV = \sum_n b_n \delta_{mn}. \quad (1.24)$$

Agora, definindo a expressão da integral como um elemento de matriz

$$\int \Psi_m^* \hat{L} \Psi_n dV = L_{mn},$$

a equação (1.24) acaba se reduzindo a

$$\sum_n a_n L_{mn} = b_m \quad (1.25)$$

A equação (1.25) é a representação de energia da equação (1.14). Neste caso, o conjunto  $\{L_{mn}\}$  define uma matriz discreta, pois,  $m$  e  $n$  assumem valores discretos, e é vista como a representação de energia do operador  $\hat{L}$ . Salientamos, entretanto, que o número de autovalores é infinito, pois o conjunto dos índices é infinito.

## 1.2 Comportamento matricial dos operadores

Na seção anterior, introduzimos uma linguagem de matrizes para caracterizar um operador numa dada representação. Portanto, para justificar essa denominação é necessário que provemos que os elementos dos operadores se comportam como elementos de matrizes.

Com essa finalidade, vamos relembrar as propriedades que definem uma matriz e seus respectivos elementos e provar que os elementos definidos na seção anterior obedecem a essas propriedades [2].

A primeira propriedade a ser verificada diz respeito à soma de duas matrizes, ou seja, se cada elemento da nova matriz é a soma dos correspondentes elementos das matrizes separadas. Dadas as matrizes A e B, então a matriz C será a soma A + B se a seguinte relação é verificada para todo par de índices (m, n)

$$C_{mn} = A_{mn} + B_{mn} , \quad (1.26)$$

onde  $A_{mn}$ ,  $B_{mn}$  e  $C_{mn}$  são elementos de A, B e C, respectivamente.

Sejam  $\{A_{mn}\}$ ,  $\{B_{mn}\}$  e  $\{C_{mn}\}$  elementos de matrizes representativas dos operadores  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  e  $\hat{C}$  na base  $\{\Psi_n\}$ ,

$$\begin{aligned} A_{mn} &= \int \Psi_m^* \hat{A} \Psi_n dx \\ B_{mn} &= \int \Psi_m^* \hat{B} \Psi_n dx \\ C_{mn} &= \int \Psi_m^* \hat{C} \Psi_n dx \end{aligned} \quad (1.27)$$

então, se,  $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$ , fazendo-se do uso da propriedade distributiva, podemos escrever

$$\begin{aligned} C_{mn} &= \int \Psi_m^* \hat{C} \Psi_n dx = \int \Psi_m^* (\hat{A} + \hat{B}) \Psi_n dx \\ &= \int \Psi_m^* \hat{A} \Psi_n dx + \int \Psi_m^* \hat{B} \Psi_n dx = A_{mn} + B_{mn} , \end{aligned} \quad (1.28)$$

provando, dessa forma, que cada elemento da representação do operador  $\hat{C}$  é a soma dos elementos das respectivas representações matriciais dos operadores  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$ .

Outra propriedade de matrizes diz respeito à sua multiplicação por um número complexo qualquer. Neste caso, uma nova matriz é gerada, ou seja, dada uma matriz A cujos



elementos são  $A_{nm}$ , se definimos  $\mathbf{B}$  como a multiplicação de  $\mathbf{A}$  por  $\mathbf{Z}$ , um número complexo qualquer,

$$\mathbf{B} = \mathbf{Z}\mathbf{A}, \quad (1.29)$$

então, seus elementos ( $B_{mn}$ ) serão dados pela relação abaixo

$$B_{mn} = Z A_{mn}. \quad (1.30)$$

Aplicando essa propriedade para dois operadores  $\hat{\mathbf{B}}$  e  $\hat{\mathbf{A}}$ , sendo o operador  $\hat{\mathbf{B}}$  o produto  $Z \hat{\mathbf{A}}$ , onde  $Z$  é um número complexo arbitrário, então, a representação matricial de  $\hat{\mathbf{B}}$  pode ser escrita como

$$B_{mn} = \int \Psi_m^* \hat{\mathbf{B}} \Psi_n dx, \quad (1.31)$$

que, após a substituição da definição de  $\hat{\mathbf{B}}$  nos fornece,

$$B_{mn} = \int \Psi_m^* (Z \hat{\mathbf{A}}) \Psi_n dx = Z \int \Psi_m^* \hat{\mathbf{A}} \Psi_n dx = Z A_{mn}.$$

provando, dessa forma, que a representação matricial dos operadores obedece a essa propriedade.

A próxima propriedade a ser apresentada é a igualdade de duas matrizes. Duas matrizes são ditas iguais se todos os elementos de uma forem iguais aos correspondentes elementos da outra, ou seja, dada uma matriz  $\mathbf{B}$ , cujos elementos são  $B_{mn}$ , e uma outra matriz  $\mathbf{A}$ , cujos elementos são  $A_{mn}$ , essas matrizes serão iguais se a relação abaixo for verdadeira para todo par  $(m, n)$

$$A_{mn} = B_{mn}. \quad (1.32)$$

De modo semelhante, se um dado operador na forma matricial tem elementos dados pela relação

$$A_{mn} = \int \Psi_m^* \hat{\mathbf{A}} \Psi_n dx, \quad (1.33)$$

e se ele é igual ao operador  $\hat{\mathbf{B}}$ , cujos elementos são dados pela relação

$$B_{mn} = \int \Psi_m^* \hat{\mathbf{B}} \Psi_n dx, \quad (1.34)$$

então, para todos os elementos de  $\hat{\mathbf{A}}$  e  $\hat{\mathbf{B}}$  vale a relação

$$A_{mn} = B_{mn}. \quad (1.35)$$

A quarta propriedade a ser discutida é a propriedade de multiplicação de matrizes.

Dada uma matriz  $\mathbf{C}$ , sendo essa a multiplicação das matrizes  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$ , cujos elementos são  $C_{mn}$ ,  $A_{mn}$  e  $B_{mn}$ , então, a propriedade de multiplicação é definida como

$$C_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn}. \quad (1.36)$$

No caso de um dado operador, definido como  $\hat{\mathbf{C}} = \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{B}}$ , a multiplicação de dois outros operadores  $\hat{\mathbf{A}}$  e  $\hat{\mathbf{B}}$ , então a representação matricial do operador  $\hat{\mathbf{C}}$  deve respeitar a propriedade de multiplicação de matrizes. Para provar isso, partimos primeiro da representação matricial de  $\mathbf{C}$ .

$$C_{mn} = \int \Psi_m^* \hat{\mathbf{C}} \Psi_n dx = \int \Psi_m^* (\hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{B}}) \Psi_n dx. \quad (1.37)$$

Se  $\hat{\mathbf{B}}$  é o operador que transforma  $\Psi_n$  em  $\varphi_n$ , podemos escrever as funções  $\varphi_n$  em termos das funções do conjunto original como

$$\varphi_n = \hat{\mathbf{B}} \Psi_n = \sum_k B_{kn} \Psi_k \quad (1.38)$$

com os coeficientes  $B_{kn}$  definidos pela relação

$$B_{kn} = \int \Psi_k^* \hat{\mathbf{B}} \Psi_n dx. \quad (1.39)$$

Então, substituindo-se a relação (1.38) em (1.37), teremos o desenvolvimento abaixo

$$\begin{aligned} C_{mn} &= \int \Psi_m^* (\hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{B}}) \Psi_n dx = \int \Psi_m^* \hat{\mathbf{A}} \left( \sum_k B_{kn} \Psi_k \right) dx \\ &= \int \Psi_m^* \sum_k \hat{\mathbf{A}} B_{kn} \Psi_k dx = \int \Psi_m^* \sum_k B_{kn} \hat{\mathbf{A}} \Psi_k dx \\ &= \sum_k B_{kn} \int \Psi_m^* \hat{\mathbf{A}} \Psi_k dx = \sum_k A_{mk} B_{kn} \end{aligned} \quad (1.40)$$

$$A_{mk} = \int \Psi_m^* \hat{A} \Psi_k dx, \quad (1.41)$$

$$C_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn}.$$

Isso prova que a forma matricial de operadores e suas respectivas representações matriciais obedecem às propriedades de matrizes, ou seja, os operadores em uma determinada representação se comportam algebricamente como matrizes.

Uma outra particularidade a ser destacada sobre a forma matricial de operadores é a propriedade de hermiticidade. Antes, porém, notemos que dada uma matriz arbitrária  $C$ , cujos elementos são definidos como  $C_{mn}$ , então, a matriz conjugada complexa ( $C^*$ ) é aquela matriz  $C^*$  cujos elementos são conjugados complexos de  $C$ , ou seja, seus elementos são  $C_{mn}^*$ . Além disso, definimos também a matriz transposta de  $C$  ( $\tilde{C}$ ) como sendo aquela matriz cujos elementos são dados por  $C_{nm}$ . Em termos dessas definições, introduzimos a matriz adjunta de  $C$  ( $C^\dagger$ ), cujos elementos são  $C_{nm}^*$ , ou seja,  $C^\dagger$  é a matriz conjugada complexa da transposta  $\tilde{C}$  de  $C$ .

No caso particular em que  $C^\dagger = C$ , então, a matriz  $C$  será denominada uma matriz hermitiana ou auto-adjunta. No caso de operadores, eles serão ditos hermitianos se a seguinte relação for verdadeira

$$C_{mn} = \int \Psi_m^* \hat{C} \Psi_n dx = \int \Psi_n \hat{C}^* \Psi_m^* dx = \left( \int \Psi_n^* \hat{C} \Psi_m dx \right)^* = C_{nm}^*. \quad (1.42)$$

Note que, a propriedade de hermiticidade de matrizes é facilmente transcrita para a representação matricial de operadores. Essa propriedade é de grande importância no contexto da Mecânica Quântica, onde as observáveis de um sistema são representadas por operadores hermitianos.

### 1.3 Equação de Schrödinger na forma matricial

Após essa apresentação preliminar, vimos que os operadores em uma representação arbitrária se comportam matematicamente como matrizes e, portanto, podemos estender essa abordagem à equação de Schrödinger. Partindo de uma equação geral dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi, \quad (1.43)$$

escrevemos suas soluções como um somatório de produtos de coeficientes dependentes do tempo por autofunções  $\Psi_n$  que satisfazem a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H} \Psi_n = E \Psi_n, \quad (1.44)$$

ou seja, escrevemos as soluções da equação (1.43) na forma

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n(t) \Psi_n(\mathbf{r}). \quad (1.45)$$

Substituindo-se a relação (1.45) em (1.43) e usando a relação (1.44), a equação de Schrödinger tomará a seguinte forma,

$$i\hbar \sum_n \frac{\partial a_n}{\partial t} \Psi_n = \sum_n E_n a_n \Psi_n, \quad (1.46)$$

que após a multiplicação pelo lado esquerdo por  $\Psi_m^*$  e integrando em todo espaço de  $\mathbf{r}$  fornece a relação abaixo,

$$i\hbar \sum_n \frac{\partial a_n}{\partial t} \int \Psi_m^* \Psi_n d\mathbf{r} = \sum_n E_n a_n \int \Psi_m^* \Psi_n d\mathbf{r}. \quad (1.47)$$

Como as autofunções  $\Psi_n$  são ortonormais, então (1.47) pode ser simplificada através da propriedade de ortonormalidade, levando a

$$i\hbar \sum_n \frac{\partial a_n}{\partial t} \delta_{mn} = \sum_n E_n a_n \delta_{mn}, \quad (1.48)$$

onde  $\delta_{mn}$  é a função Delta de Kronecker. Essa expressão se reduz finalmente a

$$i \hbar \frac{\partial a_m}{\partial t} = E_m a_m, \quad (1.49)$$

cujas soluções são também conhecidas e dada pela relação abaixo

$$a_m(t) = a_m(0) e^{-iE_m t / \hbar}.$$

Se o conjunto  $\{\Psi_n\}$  é ortonormal, mas não é autofunção de  $\hat{H}$ , podemos ainda escrever

$$i \hbar \sum_n \frac{\partial a_n}{\partial t} \delta_{mn} = \sum_n a_n \int \Psi_m^* \hat{H} \Psi_n d\mathbf{r}, \quad (1.50)$$

que após introdução da notação matricial para a integral

$$\int \Psi_m^* \hat{H} \Psi_n d\mathbf{r} = H_{mn}, \quad (1.51)$$

se reduz a

$$i \hbar \frac{\partial a_m}{\partial t} = \sum_n a_n H_{mn}. \quad (1.52)$$

Notamos que as relações (1.49) e (1.52) são formas matriciais da equação de Schrödinger.

#### 1.4 Apresentação de Schrödinger da Mecânica Quântica

A maneira como temos discutido e apresentado a Mecânica Quântica é a forma que Schrödinger introduziu para tratar os fenômenos quânticos, tendo como referência o formalismo ondulatório da física clássica. Essa maneira ficou conhecida como apresentação de Schrödinger. Na apresentação de Schrödinger, as variáveis dinâmicas são representadas por operadores hermitianos independentes do tempo. No entanto, o estado do sistema, definido pela função de onda (podendo esta ser expressa em função da alguma propriedade intrínseca dos entes que constituem o sistema, como já visto), dependerá do tempo, ou seja, o que sofre mudanças ao longo do tempo não são os operadores, mas sim os estados do sistema.

Essa forma é a mais conhecida e comumente apresentada nos livros textos. No entanto, ela não é a única como veremos abaixo.

### 1.5 Apresentação de Heisenberg da Mecânica Quântica

Além da apresentação de Schrödinger, discutida anteriormente, temos a apresentação de Heisenberg. Para desenvolvê-la, vamos primeiro definir a representação matricial de um operador  $\hat{L}$  pela relação

$$L_{mn} = \int \Psi_m(\mathbf{r}, t)^* \hat{L} \Psi_n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (1.53)$$

Se utilizarmos a representação da energia para expressar  $\Psi_m(\mathbf{r}, t)$  e  $\Psi_n(\mathbf{r}, t)$ , podemos escrever

$$\Psi_m(\mathbf{r}, t) = \Psi_m(\mathbf{r}) e^{-iE_m t/\hbar} \quad \text{e} \quad \Psi_n(\mathbf{r}, t) = \Psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}$$

que substituídas em (1.53) fornece a seguinte relação

$$L_{mn} = \int \Psi_m(\mathbf{r})^* e^{iE_m t/\hbar} \hat{L} \Psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar} d\mathbf{r}$$

que após rearranjo da parte temporal leva a,

$$L_{mn} = \int \Psi_m(\mathbf{r})^* e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \hat{L} \Psi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Nesse contexto, podemos definir a seguinte relação

$$L_H = e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \hat{L}, \quad (1.54)$$

conhecida como apresentação de Heisenberg do operador  $\hat{L}$ . Em contraposição à forma vista na seção anterior, aqui a função de estado é independente do tempo e o operador é dependente do tempo.

Como temos agora um operador dependente do tempo, podemos derivar a relação (1.54), e obter

$$\frac{dL_H}{dt} = \frac{de^{iE_m t/\hbar}}{dt} \hat{L} e^{-iE_n t/\hbar} + e^{iE_m t/\hbar} \hat{L} \frac{de^{-iE_n t/\hbar}}{dt}$$

ou

$$\begin{aligned} \frac{dL_H}{dt} &= \frac{iE_m}{\hbar} e^{iE_m t/\hbar} \hat{L} e^{-iE_n t/\hbar} + e^{iE_m t/\hbar} \hat{L} e^{-iE_n t/\hbar} \frac{-iE_n}{\hbar} \\ \frac{dL_H}{dt} &= \frac{iE_m}{\hbar} L_H + L_H \frac{-iE_n}{\hbar} . \end{aligned}$$

Lembrando que  $E_m$  é um autovalor do operador hamiltoniano, podemos utilizar o operador no lugar dos autovalores, obtendo desta forma a relação que se segue.

$$\frac{dL_H}{dt} = \frac{i\hat{H}}{\hbar} L_H - L_H \frac{i\hat{H}}{\hbar}$$

ou, rearranjando,

$$i\hbar \frac{dL_H}{dt} = -\hat{H} L_H + L_H \hat{H}$$

que em termos do comutador desses operadores se reduz a

$$i\hbar \frac{dL_H}{dt} = [L_H, \hat{H}]_- \quad (1.55)$$

A equação (1.55) é conhecida como lei de movimento de Heisenberg, embora seja geralmente obtida partindo-se da apresentação de Schrödinger. Obtida independentemente por Heisenberg, essa foi a maneira que ele encontrou para expressar a teoria quântica, utilizando o formalismo das equações de Hamilton da mecânica clássica. Tem-se um formalismo distinto, entretanto, conceitualmente, trata-se da mesma teoria.

## 1.6 A terminologia de diferentes escolas

Até agora, tratamos os conceitos de representação e apresentação de formas distintas. Essa foi uma opção feita. Como em português a terminologia não parece estar bem

definida e por termos poucos materiais de referência, optamos pelo que nos parece mais correto conceitualmente. Isso porém não ocorre em todos os livros-textos. Existem outras formas de apresentar esses conceitos e cada livro-texto apresenta o assunto de uma maneira específica. Nesta seção, vamos procurar fazer uma breve análise de como alguns livros-textos mais conhecidos tratam esses conceitos.

No texto tradicional de Messiah, o autor se serve de um mesmo termo tanto para a apresentação como para a representação. Ele utiliza representação para ambos, discutindo primeiro as apresentações, e depois as representações. Embora, use o mesmo vocábulo, ele adverte logo no começo do tratamento das apresentações que não se deve confundir os dois conceitos, distinguindo ambos e colocando uma outra alternativa para apresentações (como modo de descrição). Além disso, ao longo das seções, ele sempre se refere à apresentação utilizando o termo entre aspas [3].

Um outro texto menos formal escrito por Greiner, utiliza o termo representação para ambos os conceitos. Primeiro, ele fala sobre representações e depois sobre as apresentações. Sempre quando trata o conceito de representação, ele fornece também a alternativa apresentação, distinguindo assim os dois conceitos [4].

Uma outra fonte também bastante conhecida e utilizada é o livro-texto de Bohm. Em seu livro, ele não fornece nenhuma distinção entre os dois conceitos. O termo representação é usado para ambos os conceitos, distintamente dos autores anteriores [5].

Representativo da escola russa, no livro-texto de Landau e Lifchitz os dois conceitos são tratados também identicamente e denominados de representações [6].

Ainda dentro da escola russa, o livro-texto de Fock, “Mecânica Quântica” não distingue também esses termos, utilizando somente representação para ambos os conceitos, mas ele faz uma ponte entre a expressão representação de Heisenberg e matrizes de Heisenberg, além de usar o termo espaço dos impulsos, para representação do momento [7].



Na escola francesa, o livro-texto de Mecânica Quântica de Cohen-Tannoudji trata o assunto definindo rigorosamente o conceito de representação, discutindo previamente todo um formalismo matemático e, em seguida, as representações do momento e da posição. Em outro capítulo, ele discute em um de seus apêndices, o conceito de apresentação, deixando assim, os termos diferenciados [8].

No livro-texto de Mecânica Quântica do físico mexicano la Peña, ele trata a representação como representação e reserva o termo descrição (descrição de Heisenberg, descrição de Schrödinger) para o que aqui chamamos de apresentação [9].

Por último, no livro-texto do físico brasileiro Toledo Piza, fazendo um tratamento bastante formal, ele diferencia os dois conceitos. Primeiro, ele também trata apresentação como descrição, e depois discute a representação como representação de Schrödinger. Fornece também uma advertência para que os dois conceitos não sejam confundidos [10].

Vimos nesses vários casos que não há um consenso na literatura no uso dessa terminologia. A forma aqui apresentada reflete uma sugestão da banca examinadora do exame de qualificação de diferenciar os dois termos.

### **1.7 Representações e apresentações**

Nesse capítulo abordamos diversas representações. Procuramos falar sobre a representação da posição, a representação do momento, e da energia de forma generalizada. Sem tratar nenhuma representação específica como mais relevante, dentro da nossa linha de raciocínio, ainda gostaríamos de destacar que não há nenhuma representação conceitualmente mais relevante que outra, mas que todas estão em um mesmo nível de importância. Nenhuma delas é mais fundamental.

Essas considerações também valem para as apresentações. Nenhuma é mais importante que as outras. Diferenciamos esses conceitos associando o termo apresentação a

como cada um dos pioneiros expressou a mecânica quântica; já o termo representação, associamo-lo ao modo de expandir a função de estado em relação às autofunções de uma determinada variável.

Após definir os dois conceitos, procuramos esclarecer eventuais confusões que possam existir acerca do uso desses termos. Iremos, agora nos ocupar com uma outra abordagem, discutindo um outro formalismo para melhor contextualizar o trabalho aqui desenvolvido.

## Referências Bibliográficas

- [1] F. R. Ornellas, *Porque é o operador momentum dado por  $-i\hbar\partial/\partial x$  ?*, Química Nova, **13**, 211 (1990).
- [2] H. Anton e Chris Rorres, *Álgebra Linear com Aplicação*, Bookman, 2001, p.41.
- [3] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Interscience, 1970, p. 310.
- [4] W. Greiner, *Quantum Mechanics - An Introduction*, Springer, 2001, p. 247.
- [5] D. Bohm. *Quantum Theory*, Prentice-Hall, 1951, p. 361.
- [6] L. Landau e E. Lifchitz, *Mécanique Quantique – Théorie non relativiste*, Moscou, 1966, p. 50.
- [7] V. A. Fock, *Mecânica Quântica*, Mir Moscovo, 1986, p. 50 e 291.
- [8] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum mechanics*, John Wiley & Sons, 1993, p. 182 e 312.
- [9] L. La Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, Fondo de Cultura Económica, 1991, p. 187.
- [10] A. F. R. Toledo Piza, *Mecânica Quântica*, Edusp, 2003, p. 72 e 115.

## 2. Partícula na caixa

### 2.1 O problema conhecido

Em geral, um dos primeiros sistemas apresentados ao químico é o modelo da partícula na caixa [1-3]. Esse modelo ilustra uma situação hipotética, onde uma partícula é confinada em uma região de um espaço unidimensional. Nessa região, que denominamos dentro da “caixa”, a partícula não está sofrendo influência de nenhuma força, ou seja, o potencial de dentro da caixa é zero.

Graficamente, podemos representar o potencial da caixa, da seguinte forma.

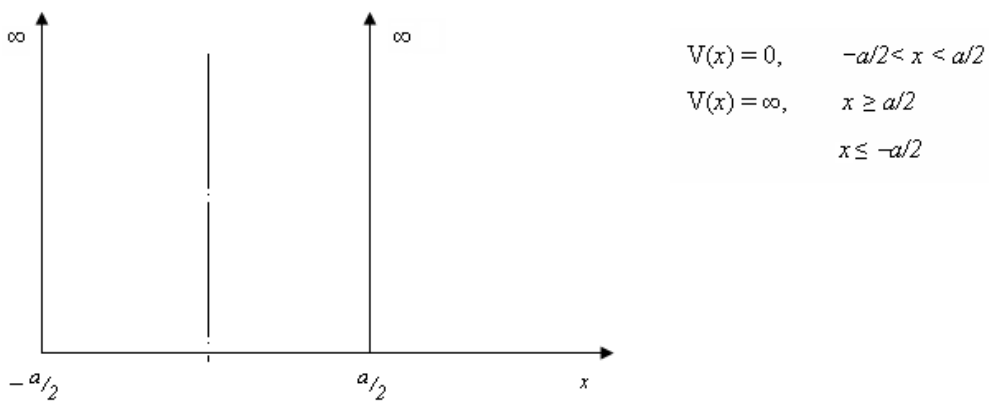


Figura 1. Ilustração do potencial do problema da partícula na caixa.

Dentro da caixa, como podemos observar, há um potencial nulo e, a partir das extremidades da caixa, há uma barreira infinita que impede seu movimento além desses pontos.

Na representação da posição, este modelo nos apresenta uma matemática simples em sua resolução. Embora sendo relativamente simples, o modelo não deixa de ilustrar o uso das principais ferramentas da Mecânica Quântica e a interpretação das soluções de equação de Schrödinger. Daí, ele ser muito utilizado como introdução aos modelos mais complexos.

A equação de Schrödinger para esse problema, na região dentro da caixa, se reduz à seguinte forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x) \quad (2.1)$$

cuja solução geral pode ser expressa como,

$$\Psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad k = (2mE)^{1/2} / \hbar.$$

Como a partícula está confinada na caixa, a função de estado da partícula na região fora da caixa será zero. Como estamos atrás de uma solução que satisfaça as condições físicas do problema, impomos como condição de contorno para esse problema que  $\Psi(x) \rightarrow 0$ , quando  $x \rightarrow \pm a/2$ . Desta forma, através da solução geral, podemos encontrar as seguintes relações,

$$\Psi(a/2) = A \sin(ka/2) + B \cos(ka/2) = 0 \quad (2.2)$$

$$\Psi(-a/2) = A \sin(-ka/2) + B \cos(-ka/2) = 0 \quad (2.3)$$

Adicionando-se e subtraindo-se as equações (2.2) e (2.3), temos duas novas equações

$$B \cos(ka/2) = 0$$

$$A \sin(ka/2) = 0$$

se  $A$  e  $B$  tivessem valores nulos simultaneamente, não teríamos uma solução fisicamente interessante, pois  $\Psi(x)$  seria zero em qualquer lugar, ou seja, significaria que a partícula não estaria na região abordada pelo sistema. Podemos também observar nessas duas últimas equações que não há como  $\cos(ka/2) = 0$  e  $\sin(ka/2)$  serem zero simultaneamente para o mesmo valor de  $k$ . No entanto, essas observações nos permitem escrever a solução para o problema de duas formas,

$$A = 0 \quad \text{e} \quad B \cos(ka/2) = 0$$

ou,

$$B = 0 \quad \text{e} \quad A \sin(ka/2) = 0.$$

Conseqüentemente, encontramos a relação  $ka = n\pi$ , e a expressão geral para energia dada por

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8 m a^2},$$

onde  $n$  é um número natural ímpar na primeira solução e par na segunda, ou seja,

$$\Psi(x) = B \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad n \text{ ímpar,}$$

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad n \text{ par.}$$

A normalização dessas funções nos fornece as constantes

$$B = A = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

## 2.2 Transformada de Fourier da solução na representação da posição

As soluções na representação do momento podem em princípio ser obtidas de duas formas. Podemos fazer a transformada de Fourier das soluções conhecidas no espaço da posição [4], ou resolver a equação de Schrödinger diretamente no espaço do momento. Nesta seção, vamos encontrar as soluções no espaço do momento, fazendo a transformada de Fourier das soluções apresentadas na seção anterior.

Primeiramente, vamos começar trabalhando com o estado fundamental da partícula, onde a função de onda conhecida é dada por,

$$\Psi_1(x) = (2/a)^{1/2} \cos(\pi x/a).$$

A transformada de Fourier dessa função pode ser expressa como

$$\Phi_1(p) = 2 \sqrt{\frac{2}{\hbar a}} \int_0^{a/2} \cos(\pi x/a) \cos(px/\hbar) dx,$$

e a resolução dessa integral nos fornece a seguinte solução,

$$\Phi_1(p) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2\hbar}{a}} \frac{p_1 \cos(pa/2\hbar)}{p_1^2 - p^2}, \quad p_1 = \hbar/2a.$$

Essa é a solução na representação do momento para do estado fundamental da partícula na caixa. Nela já podemos observar a distinção matemática entre as duas soluções nas duas representações.

Como já encontramos a função de onda para o estado fundamental, vamos realizar o mesmo raciocínio para o estado mais baixo em  $n$  par. A solução conhecida é dada como,

$$\Psi_2(x) = (2/a)^{1/2} \text{sen}(2\pi x/a),$$

e a transformada de Fourier dessa solução pode ser expressa como,

$$\Phi_2(p) = -2i \sqrt{\frac{2}{\hbar a}} \int_0^{a/2} \text{sen}(2\pi x/a) \text{sen}(px/\hbar) dx.$$

Resolvendo a integral acima, encontramos a seguinte solução,

$$\Phi_2(p) = \frac{-i}{\pi} \sqrt{\frac{2\hbar}{a}} \frac{p_2 \text{sen}(pa/2\hbar)}{p_2^2 - p^2}. \quad p_2 = \hbar/a$$

Assim como observamos no estado fundamental, a natureza matemática da solução encontrada é diferente da solução na representação anterior. Neste último caso, encontramos uma função complexa espaço do momento, enquanto que no espaço da posição tínhamos uma função real.

Após obtermos as soluções para os primeiros estados, podemos generalizar essa abordagem para um nível arbitrário. Vamos começar com as soluções pares. A função de estado na representação da posição é dada como,

$$\Psi_n(x) = A \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

e a transformada pode ser expressa como,

$$\Phi_n(p) = -2i \sqrt{\frac{2}{ha}} \int_0^{a/2} \sin(n\pi x/a) \sin(px/\hbar) dx.$$

A resolução dessa integral nos fornece a seguinte expressão,

$$\Phi_n(p) = -\frac{i(-1)^{n/2}}{\pi} \sqrt{\frac{2\hbar}{a}} \frac{p_n \sin(pa/2\hbar)}{p_n^2 - p^2}. \quad p_n = n\hbar/a \quad (2.4)$$

Para as soluções ímpares na representação da posição temos

$$\Psi_n(x) = B \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right).$$

A transformada de Fourier dessa solução, expressa da seguinte forma,

$$\Phi_n(p) = 2 \sqrt{\frac{2}{ha}} \int_0^{a/2} \cos(n\pi x/a) \cos(px/\hbar) dx,$$

nos permite obter

$$\Phi_n(p) = \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{\pi} \sqrt{\frac{2\hbar}{a}} \frac{p_n \cos(pa/2\hbar)}{p_n^2 - p^2}. \quad (2.5)$$

Desta forma, encontramos as soluções da partícula na caixa no espaço do momento, expressas pelas relações (2.4) e (2.5).

### 2.3 Solução no espaço do momento

Na seção anterior, discutimos como encontrar as soluções da partícula na caixa utilizando a transformada de Fourier. Esse não é o único caminho para encontrar as soluções no espaço do momento. Poderíamos, também, tentar obter as soluções tratando o problema diretamente no espaço do momento, ou seja, resolvendo a equação de Schrödinger na representação do momento. Para encontrarmos a equação neste espaço, temos que fazer a transformada de Fourier da equação no espaço da posição.



Através da transformada de Fourier da equação de Schrödinger, encontramos a seguinte equação integral [5]

$$\frac{p^2}{2m}\Phi(p) + \int U(p-p')\Phi(p') = E\Phi(p), \quad (2.6)$$

onde  $U(p)$  é a transformada de Fourier do operador de energia potencial, dada pela relação,

$$U(p) = \int_{-\infty}^{\infty} V(x)e^{-ipx/\hbar} dx. \quad (2.7)$$

Olhando a equação (2.6), observamos uma mudança na natureza matemática da equação de Schrödinger. O operador de energia cinética, que era um operador diferencial, agora passou a ser um operador multiplicativo, e o operador de energia potencial, que antes era um operador multiplicativo, passou a ser um operador integral. Devemos ainda ressaltar que a função  $U(p)$  não é o operador de energia potencial; matematicamente, ela é denominada de kernel da equação. O operador energia potencial é definido pelo kernel juntamente com a integral da equação. Portanto, para a resolução da equação de Schrödinger no espaço do momento, basta encontrarmos o kernel da equação, ou seja, resolver a integral (2.7).

Surpreendentemente, utilizando o potencial da partícula na caixa, encontramos um primeiro problema que nos tem desafiado muito e que, após uma extensa busca na literatura, não acabamos encontrando quem o tenha resolvido. O integrando da equação acima, além da descontinuidade, também diverge, mas como a exponencial oscila muito, ainda não conseguimos determinar se essas tendências acabam se compensando matematicamente. Estamos atualmente concentrando nossos esforços estudando outros potenciais retangulares descontínuos finitos e que possam nos fornecer subsídios matemáticos para resolvermos o problema da partícula na caixa inteiramente no espaço do momento [6].

No entanto, para contornarmos esse problema, dois caminhos nos pareceram viáveis. Primeiro, poderíamos utilizar a mesma metodologia aplicada na representação da posição, ou

seja, abordando o problema dentro da caixa e, em seguida, impondo uma condição física na solução matemática encontrada. Segundo, usar inicialmente abordar um poço de potencial finito e depois examinar a extrapolação do potencial nas extremidades do poço para o infinito. As duas possibilidades foram trabalhadas. Embora ainda não tenha sido possível concluir essa análise, estudos recentes nos forneceram expectativas que estamos próximos de solucionar o problema e esperamos, que em trabalhos futuros, solucionemos o problema no espaço do momento.

Na primeira abordagem, encontramos o potencial dentro da caixa igual a zero. Portanto, a equação de Schrödinger para esta região pode ser escrita como [7],

$$\frac{p^2}{2m}\Phi(p) = E\Phi(p)$$

ou,

$$(p^2 - p_0^2)\Phi(p) = 0 \quad p_0^2 = E2m.$$

A equação acima é uma equação bem conhecida, pois é idêntica à equação de uma partícula livre, e isso nos traz uma noção superficial do caminho que estamos percorrendo. Fisicamente, nós propomos inicialmente uma caixa de dimensão infinita. A solução matemática dessa equação pode ser encontrada utilizando uma das propriedades da função delta de Dirac, dada por,

$$x\delta(x) = 0,$$

substituindo  $x$  por  $(p^2 - p_0^2)$ , obtemos a solução matemática expressa como,

$$\Phi(p) = A\delta(p^2 - p_0^2).$$

Com outra propriedade da função delta de Dirac, dada pela relação,

$$\delta(p^2 - p_0^2) = [\delta(p + p_0) + \delta(p - p_0)]/2p_0,$$

podemos reescrever a solução como,

$$\Phi(p) = B[\delta(p + p_0) + \delta(p - p_0)]. \quad (2.8)$$

Essa é a solução matemática da equação, além de ser também a solução física de uma partícula livre, ou seja, em uma caixa de dimensão infinita. O próximo passo seria encontrar uma condição de contorno para o problema. Uma possibilidade seria utilizar a condição de contorno da representação da posição, ou seja,  $\Psi(-a/2)=\Psi(a/2)=0$ , e como pelas regras da Mecânica Quântica a função de onda para ser bem comportada precisa ser contínua, portanto, a função de onda para ser aceita deve ser igual à zero nas extremidades da caixa.

Por definição, a relação entre as soluções nos dois espaços é dada pela transformada de Fourier

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p) e^{-ipx/h} dp .$$

Restringindo a integral acima aos nos pontos em que  $x$  são as extremidades da caixa, encontramos o seguinte sistema de equações,

$$\begin{cases} \Psi(a/2) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p) e^{-ipa/2h} dp = 0 \\ \Psi(-a/2) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p) e^{ipa/2h} dp = 0 . \end{cases}$$

Esse sistema de equações nos fornece o ponto de partida para encontrarmos a quantização de energia e as funções de onda, porém ainda não foi possível solucioná-lo adequadamente.

A outra possibilidade para a condição de contorno seria trabalhar com a expressão (2.8). Como é conhecido, a função delta de Dirac pode ser aproximada por outras funções, ou seja, ela pode ser expressa também pelo limite de outra função, ou seja,

$$\delta(y) = \lim_{n \rightarrow \infty} \delta_n(y)$$

onde as funções  $\delta_n(y)$  podem ser definidas de diversas formas. Uma delas é mostrada,

$$\delta_n(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-n}^n e^{-iky} dk = \frac{\text{sen } ny}{\pi y} .$$

Nessa expressão, podemos definir  $k$  como uma variável qualquer. Dessa forma, por conveniência, poderíamos associar  $k$  com uma variável proporcional à  $x$  e, assim, associar  $n$  com a dimensão da caixa. Esta abordagem nos possibilitou encontrar algumas das soluções obtidas pela transformada de Fourier, mas ainda não foi possível generalizar para todas as soluções.

A segunda forma de resolvermos o problema, seria abordando um poço de potencial finito e, em seguida, tendermos as extremidades do poço a um potencial infinito. Antes de tratar o poço finito, convém compreendermos o modelo para um potencial do tipo “degrau”, já discutido na literatura.

O potencial do tipo degrau pode nos dar subsídios para encontrarmos a equação de Schrödinger no espaço do momento para o poço finito pois, no espaço da posição, as formas de se tratar os dois potenciais apresentam algumas semelhanças.

Dos trabalhos encontrados na literatura, Kirilov e Trott [8] discutem fenômenos de reflexão e transmissão do modelo do potencial do tipo degrau no espaço do momento. Logo, na obtenção da equação, encontramos nossa primeira dificuldade, pois a resolução da integral do operador de energia potencial, dado por

$$U(p) = \int_{-\infty}^{\infty} V(x) e^{-ipx/\hbar} dx ,$$

requer familiaridade com cálculo de funções complexas, pois  $V(x)$  é definida pela combinação de duas funções degraus “Heaviside”.

Neste contexto, não é conveniente apresentar a resolução detalhada deste problema, pois seria necessário discutir todas as relações de funções complexas que seriam utilizadas. Essa é uma tarefa muito dispendiosa sobre um problema preliminar ao modelo de interesse. No entanto, este seria um ponto de partida para solucionar a equação da partícula no poço finito. A álgebra utilizada para encontrar e resolver esta equação é semelhante à álgebra utilizada na partícula no poço finito. Embora neste trabalho não tenha sido possível concluir

esta discussão, este assunto continua sendo um dos assuntos de interesse em estudos futuros e contribui muito para melhor assentarmos nossa bagagem matemática que, implicitamente, era um dos propósitos desta dissertação.

## 2.4 As Distribuições de Probabilidade no Espaço do Momento

Da mesma forma que  $|\Psi_n(x)|^2$  nos fornece uma distribuição de probabilidade de encontrar a partícula entre  $-a/2$  e  $a/2$ , podemos construir gráficos de  $|\Phi_n(p)|^2$  e discutir os significados destas distribuições. Utilizando as expressões (2.4) e (2.5), podemos obter as seguintes relações para distribuições de probabilidades [9]

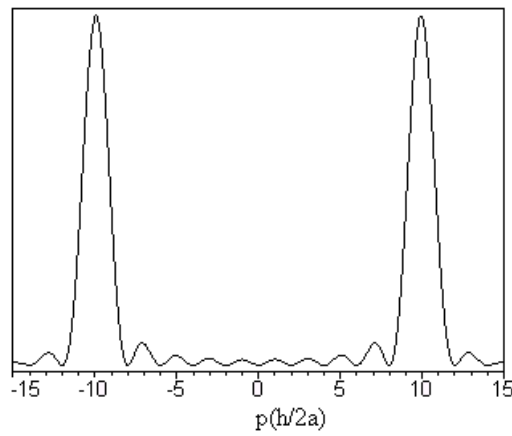
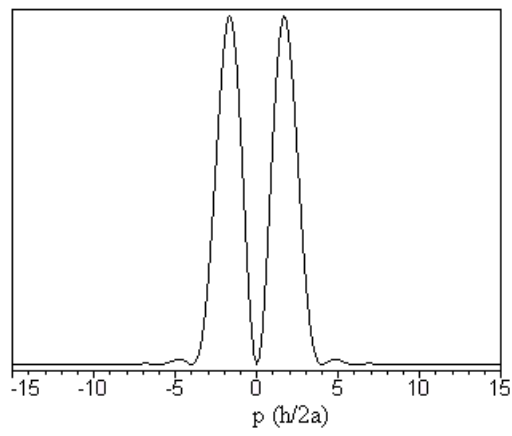
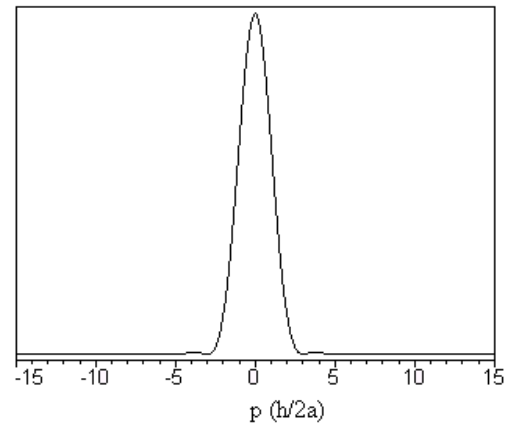
$$|\Phi_n(p)|^2 = \frac{2h}{a\pi^2} \frac{p_n^2 \sin^2(pa/2\hbar)}{(p_n^2 - p^2)^2}, \quad n \text{ par} \quad (2.6)$$

$$|\Phi_n(p)|^2 = \frac{2h}{a\pi^2} \frac{p_n^2 \cos^2(pa/2\hbar)}{(p_n^2 - p^2)^2}. \quad n \text{ ímpar} \quad (2.7)$$

As expressões (2.6) e (2.7) nos permitem construir os gráficos de distribuições de probabilidades do momento para cada estado do modelo. A Figura 2 mostra essas distribuições para valores de  $n = 1, 2, \text{ e } 10$ . Da mesma forma, podemos calcular os valores máximos da distribuição de probabilidade de cada estado e com esses valores podemos construir a seguinte tabela.

$n$	$p_{\max.} (\pm h/2a)$
1	0,000
2	1,675
3	2,790
4	3,845
5	4,950
...	
10	9,985

Um exame desses gráficos, junto com os valores máximos apresentados na tabela, nos mostra que existe uma distribuição de possíveis valores de  $p$  em torno dos valores mais prováveis, que tende a ficar mais estreita à medida que  $n$  aumenta, aproximando-se mais do resultado clássico. A relevância desse resultado se sobressai se lembrarmos que muitos textos básicos de química quântica, ao resolverem o problema na representação da posição, interpretam a solução desse problema em termos da sobreposição de duas ondas planas somente com momentos bem definidos e iguais a  $\pm\sqrt{2mE_n}$ . Os gráficos da Figura 2 nos mostram que isso só é verdade à medida que o número quântico assume valores bem elevados, ou ainda quando não houver restrição espacial (caixa com largura tendendo ao infinito).



*Figura 2. Distribuição de probabilidade do momento para  $n = 1, 2$  e  $10$*

## Referências Bibliográficas

- [1] D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry*, University Science Books, 1983, p. 85.
- [2] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 1991, p. 21.
- [3] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, Dover, 2001, p. 62.
- [4] R. W. Robinett, *Quantum and classical probability distributions for position and momentum*, Am. J. Phys., **63**, 823 (1995).
- [5] E. Guillaumin-España , A. L. Salas-Brito R. P. Martínez y Romero e H. N. Núñez-Yépez, *Simple Quantum Systems in the Momentum Representation*, Rev. Mex. Fis., **47**, 98 (2001).
- [6] F. E. Cummings, *The particle in a Box is not simple*, Am. J. Phys., **45**, 158 (1977).
- [7] M. Lieber, *Quantum Mechanics in Momentum Space: An Illustration*, Am. J. Phys., **43**, 486(1975).
- [8] M. Kirilov e M. Trott, *k-space treatment of reflection and transmission at a potencial step*, Am. J. Phys., **62**, 553 (1994).
- [9] Y. Q. Liang, H. Zhang e Y.X. Dardenne, *Momentum for a Particle in a Box*, J. Chem. Edu., **72**, 148 (1995).



### 3. Oscilador harmônico

Esse modelo é muito discutido devido à sua grande aplicabilidade. Na química, por exemplo, ele é uma boa aproximação para descrever o movimento vibracional dos átomos em uma molécula, principalmente para os estados vibracionais mais baixos. Sua importância faz dele um tópico obrigatório em todos os textos de Química Quântica. Usualmente, o problema é discutido e tratado na representação da posição, buscando-se soluções para a equação diferencial correspondente; em alguns livros, o modelo é também tratado de uma maneira algébrica. Como nosso foco é apresentar a representação do momento, vamos inicialmente, fazê-la partindo da representação da posição, que é a maneira mais utilizada e mais conhecida. [1-3]

Na representação da posição, a equação de Schrödinger para um oscilador harmônico unidimensional é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \Psi(x) = E \Psi(x) . \quad (3.1)$$

Como amplamente discutido nos textos de Química Quântica, sua resolução é feita analiticamente através do método de expansão em série (veja o apêndice A). Suas soluções são expressas na forma

$$\Psi(x) = N_\nu H_\nu(x) \exp\{-\alpha x^2/2\},$$

onde  $\nu$  é o número quântico vibracional,  $\alpha$  é igual a  $\left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/2}$ ,  $N_\nu$  é a constante de normalização, dada pela relação

$$N_\nu = (2^\nu \nu! \sqrt{\pi/\alpha})^{-1/2}$$

e  $H_\nu(x)$  é o polinômio de Hermite de grau  $\nu$ . Os autovalores da equação (3.1), que correspondem às possíveis energias do oscilador, são dados pela relação

$$E_v = (v + 1/2) h \nu_0,$$

onde  $\nu_0$  é igual a  $\frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$ , também conhecida como frequência harmônica clássica, pois é a solução do problema abordado com a mecânica newtoniana.[4, 5]

### 3.1 Oscilador no espaço da posição

A apresentação acima é a forma encontrada nos livros-textos. Para analisarmos esse modelo na representação do momento, vamos primeiro discuti-lo para uma situação matematicamente mais simples, onde  $v$  é igual a 0, que corresponde ao estado fundamental do oscilador harmônico.

Para esse caso, a solução conhecida no espaço da posição é expressa pela função gaussiana dada abaixo,

$$\Psi_0(x) = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}.$$

Como já discutido antes, uma das alternativas para expressar as soluções de um dado modelo no espaço de momento é fazer a transformada de Fourier das soluções no espaço da posição. Neste caso, em particular, podemos escrever

$$\Phi_0(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0(x) e^{-ipx/\hbar} dx,$$

que, após substituição de  $\Psi_0(x)$  e resolução da integral (veja o apêndice B), leva à seguinte solução

$$\Phi_0(p) = (\alpha'/\pi)^{1/8} e^{-\alpha' p^2/2},$$

onde  $\alpha'$  é igual a  $(1/\hbar^2 \alpha)$ .

Uma análise de  $\Phi_0(p)$  mostra que, matematicamente, a função no espaço da posição tem a mesma forma analítica que a função no espaço do momento. Isso é resultado da propriedade matemática de que a transformada de Fourier de uma função do tipo gaussiana resulta em uma outra função também do tipo gaussiana. Embora haja semelhança matemática, as funções de estado dependem de variáveis dinâmicas distintas:  $\Psi_0(x)$  depende da posição, enquanto  $\Phi_0(p)$  depende do momento linear.

Considerando que a Mecânica Quântica é uma ciência não-determinista e restringindo-nos ainda ao estado fundamental, é também de interesse obtermos distribuições de probabilidade em função de ambas as variáveis.

Na figura 1, mostramos as distribuições em ambos os espaços para as funções de onda escritas acima para um oscilador harmônico unidimensional. Na primeira, vemos que o valor mais provável do momento linear é igual a zero; já na segunda, a posição mais provável também é igual a zero.

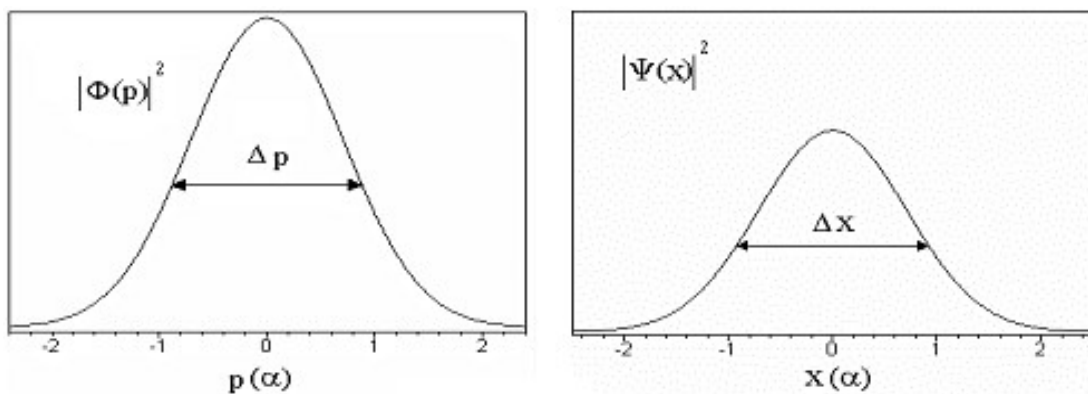


Figura 1. Distribuições de probabilidade de  $p$  e  $x$  para o estado fundamental do oscilador harmônico.

Uma outra informação contida nesses gráficos são as incertezas, convencionalmente definidas como o intervalo de variação dessas variáveis para uma distribuição igual à metade de seu valor máximo. O produto dessas duas incertezas necessariamente tem que obedecer ao princípio de incerteza de Heisenberg. Note que um alargamento numa curva implica num estreitamento na outra, ou seja, quanto menor a incerteza no momento linear, maior a incerteza na posição e vice-versa.

No Apêndice C, mostramos o cálculo dos valores das incertezas que estão representadas na Figura 1 como as larguras da metade da curva de distribuição. Esses valores são

$$\Delta x = \left(\frac{1}{2\alpha}\right)^{1/2} \text{ e } \Delta p = \hbar \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2}$$

cujos produtos resultam em  $\hbar/2$ , coerente assim com o princípio da incerteza de Heisenberg.

Utilizando a função de onda ilustrada acima e a definição de valor médio,  $\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ , encontramos tanto para a posição como para o momento o valor de zero, coincidentes com os valores mais prováveis, como mostrado no Apêndice C. Isso ocorre pela simetria dessas distribuições e é simplesmente uma coincidência para este problema.

### 3.2 Oscilador harmônico no espaço do momento

Após apresentar a transformada de Fourier da função de onda para o estado fundamental e construir as distribuições de probabilidade para as duas observáveis, vamos trabalhar as soluções para os outros estados, mas tratando o modelo diretamente no espaço do momento.

A equação de Schrödinger para o oscilador harmônico no espaço do momento, como mostrado no Apêndice D, é dada pela seguinte relação

$$\frac{p^2}{2\mu} \Phi(p) - \frac{k\hbar^2}{2} \frac{d^2\Phi(p)}{dp^2} = E\Phi(p), \quad (3.2)$$

e sua solução é obtida em detalhes no Apêndice A. Essa solução pode ser escrita como

$$\Phi_v(p) = N_v e^{-\alpha p^2/2} H_v(\alpha p),$$

que é formalmente bem semelhante à solução obtida no espaço da posição.

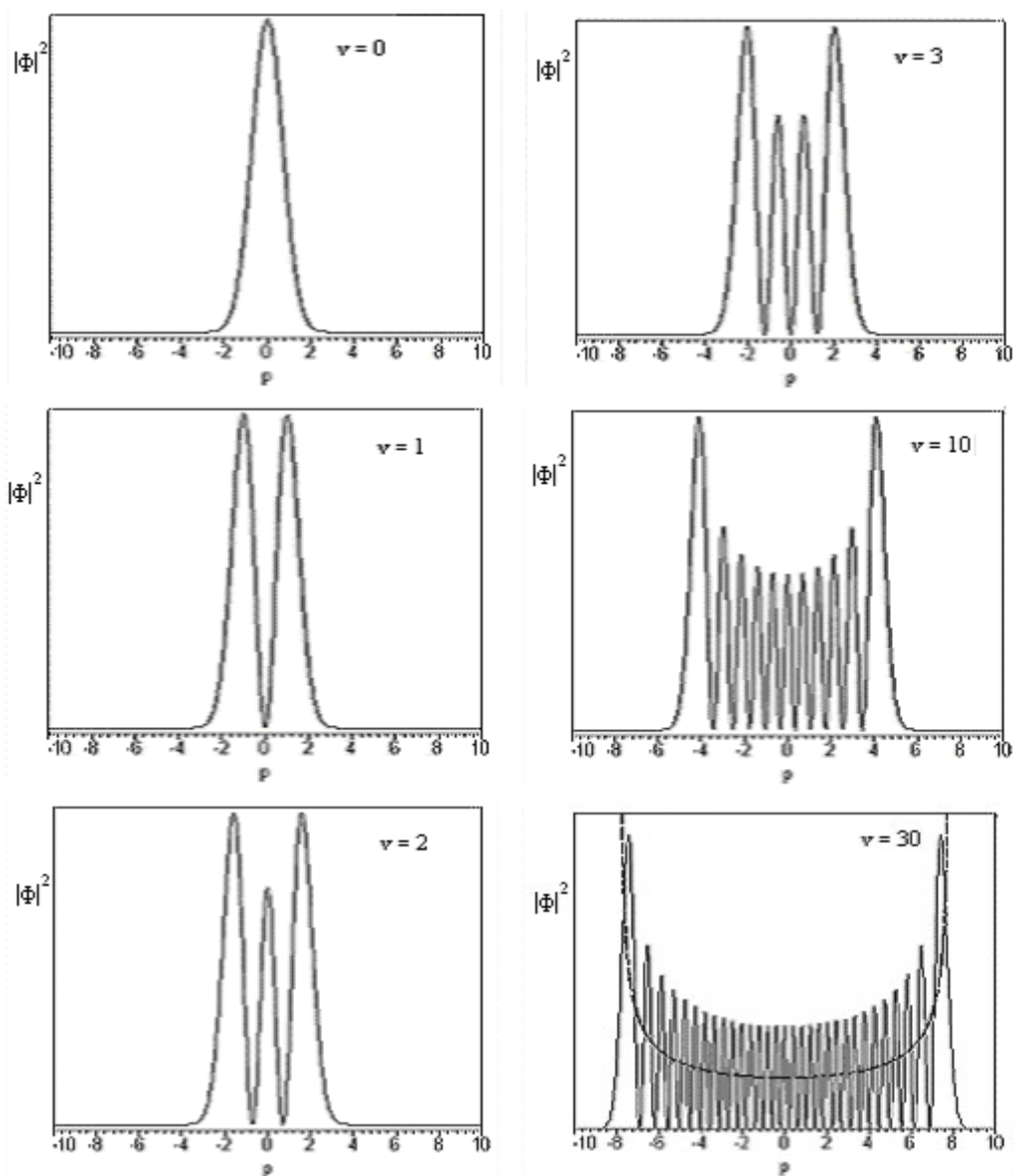
$$\Psi_v(x) = N_v e^{-\alpha x^2/2} H_v(x)$$

Utilizando essas funções de onda, podemos construir diagramas de distribuição de probabilidade do momento,  $|\Phi_\nu(p)|^2$ , para cada estado vibracional. Essas distribuições para os estados com  $\nu$  igual a 0, 1, 2, 3, 10 e 30 estão apresentadas na Figura 2 .

Esses gráficos são muito semelhantes aos encontrados nos livros-textos para distribuição da posição do oscilador. Assim como observado no caso da posição, o comportamento do oscilador obedece ao princípio de correspondência, ou seja, à medida que o número quântico aumenta, o sistema tende a se aproximar de um comportamento clássico. Note nessa figura que, no caso  $\nu = 30$ , a distribuição quântica está se aproximando da distribuição clássica (discutida no apêndice E), dada pela curva tracejada. Esse fenômeno acontece não só com a variável momento, mas com todas as variáveis dinâmicas.

Acerca das propriedades das funções de onda do oscilador, temos um outro aspecto a destacar relativo às regras de seleção para transições vibracionais. Como podemos observar, as funções encontradas no Apêndice A são matematicamente idênticas às funções no espaço da posição apresentadas no começo deste capítulo. Portanto, as regras de seleção encontradas com as funções no espaço da posição devem ser iguais às regras obtidas com as funções no espaço do momento.

O que podemos observar neste problema é que as mesmas energias e regras de seleção são obtidas nos dois casos, como deveria ser. Aqui, a semelhança das equações nas duas representações torna irrelevante a escolha de uma abordagem ou outra, mas razões “históricas” tornaram a equação no espaço da posição a forma mais comum de tratar o problema.



*Figura 2. Distribuições de probabilidade para os níveis vibracionais  $v$  iguais a 0, 1, 2, 3, 10 e 30 e distribuição clássica para  $v$  igual a 30 representado com linha tracejada.\**

\*A unidade utilizada nas distribuições é de  $\alpha'$

## Apêndice A

### Solução da equação do oscilador harmônico no espaço do momento

A equação do oscilador harmônico no espaço do momento é dada por (veja o Apêndice D),

$$\frac{p^2}{2\mu}\Phi(p) - \frac{k\hbar^2}{2}\frac{d^2\Phi(p)}{dp^2} = E\Phi(p). \quad (3.A1)$$

Essa equação pode ser resolvida por métodos analíticos algébricos e numéricos. [6-8] Porém, por uma questão de simplicidade, será usada uma forma analítica de resolver equações diferenciais, mais especificamente, o método de expansão em série da solução da equação. Mas, primeiro, vamos simplificar essa equação, rearranjando-a na forma abaixo

$$\frac{d^2\Phi(p)}{dp^2} - (\alpha^2 p^2 - \beta)\Phi(p) = 0. \quad (3.A2)$$

onde as constantes introduzidas são dadas pelas relações

$$\alpha^2 = \frac{1}{\mu k \hbar^2} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{E2}{k \hbar^2}, \quad (3.A3)$$

Para resolver a equação (3.A2), inicialmente, vamos imaginar uma situação particular, onde  $p$  tende ao infinito, ou seja,

$$\alpha^2 p^2 - \beta \rightarrow \alpha^2 p^2.$$

Nessa situação, a equação (3.A2) se resume simplesmente a

$$\frac{d^2\Phi_\infty(p)}{dp^2} - \alpha^2 p^2 \Phi_\infty(p) = 0. \quad (3.A4)$$

A equação (3.A4) possui uma solução conhecida na forma

$$\Phi_\infty(p) = A e^{-\alpha p^2/2}.$$

Essa é a solução assintótica de equação (3.A2) e nos fornece uma boa aproximação para valores de  $p$  muito grandes, mas não é uma boa aproximação para valores menores. Para obtermos uma solução exata do problema, vamos propor uma solução geral na forma

$$\Phi(p) = A e^{-\alpha p^2/2} f(p).$$

Derivando duas vezes essa solução geral, temos

$$\frac{d^2 \Phi(p)}{dp^2} = A e^{-\alpha p^2/2} \left[ \alpha^2 p^2 f(p) - \alpha f(p) - 2\alpha p \frac{df(p)}{dp} + \frac{d^2 f(p)}{dp^2} \right]. \quad (3.A5)$$

Rearranjando a equação (3.A2) na forma abaixo,

$$\frac{d^2 \Phi(p)}{dp^2} = (\alpha^2 p^2 - \beta) \Phi(p) \quad (3.A6)$$

e igualando o primeiro membro de (3.A5) e (3.A6), seguido pela divisão por  $A e^{-\alpha p^2/2}$ , chegamos à expressão

$$(\alpha^2 p^2 - \beta) f(p) = \alpha^2 p^2 f(p) - \alpha f(p) - 2\alpha p \frac{df(p)}{dp} + \frac{d^2 f(p)}{dp^2}$$

ou,

$$\frac{d^2 f(p)}{dp^2} - 2\alpha p \frac{df(p)}{dp} - (\alpha - \beta) f(p) = 0. \quad (3.A7)$$

Apesar desta última equação se reduzir formalmente à equação diferencial de Hermite após ligeira redefinição de variáveis, vamos, entretanto, usar o método de Frobenius para sua resolução [9]. Para a função  $f(p)$  expressa em uma série de potências,

$$f(p) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n p^n, \quad (3.A8)$$

suas derivadas primeira e segunda podem ser escritas como

$$\frac{df(p)}{dp} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n n p^{n-1}, \quad (3.A9)$$



e

$$\frac{d^2 f(p)}{dp^2} = \sum_{n=2}^{\infty} c_n n(n-1) p^{n-2} .$$

Para que possamos iniciar o somatório nesta última expressão a partir  $n=0$ , reescrevêmos-la na forma,

$$\frac{d^2 f(p)}{dp^2} = \sum_{n=0}^{\infty} c_{n+2} (n+2)(n+1) p^n . \quad (3.A10)$$

Substituindo as séries (3.A8), (3.A9) e (3.A10) na equação (3.A7), encontramos a seguinte expressão

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_{n+2} (n+2)(n+1) p^n - 2\alpha p \sum_{n=0}^{\infty} c_n n p^{n-1} - (\alpha - \beta) \sum_{n=0}^{\infty} c_n p^n = 0 ,$$

que pode ser rearranjada como

$$\sum_{n=0}^{\infty} [c_{n+2} (n+2)(n+1) - 2\alpha c_n n - (\alpha - \beta) c_n] p^n = 0 .$$

Da álgebra linear, sabemos que o conjunto  $\{p^n\}$  é linearmente independente, implicando que todos os coeficientes da série acima devem ser nulos, levando a

$$c_{n+2} (n+2)(n+1) - 2\alpha c_n n - (\alpha - \beta) c_n = 0$$

que nos permite escrever a seguinte relação de recorrência

$$c_{n+2} = \frac{2\alpha n + (\alpha - \beta)}{(n+2)(n+1)} c_n . \quad (3.A11)$$

A equação (3.A11) nos permite expressar todos os coeficientes de  $n$  par em função de  $c_0$  e todos os coeficientes de  $n$  ímpar em função de  $c_1$ . Conseqüentemente, se  $c_1$  for zero, a solução se resumirá como

$$f(p) = \sum_{n=0}^{\infty} c_{2n} p^{2n} ,$$

e se  $c_0$  for par, a solução será dada pela série

$$f(p) = \sum_{n=0}^{\infty} c_{2n+1} p^{2n+1} .$$

Portanto, a solução geral pode ser escrita como

$$f(p) = A \sum_{n=0}^{\infty} c_{2n+1} p^{2n+1} + B \sum_{n=0}^{\infty} c_{2n} p^{2n} \quad (3.A12)$$

onde A e B são constantes arbitrárias.

Considerando que para  $p$  muito grande os últimos termos da série são dominantes, uma análise da relação (3.A11) para  $n$  tendendo à infinito, nos permite escrever

$$\frac{c_{n+2}}{c_n} \rightarrow \frac{2\alpha}{n} . \quad (3.A13)$$

Para analisarmos a convergência das séries na expressão (3.A12), vamos usar a função  $e^{\alpha p^2}$  como referência. Para isso, vamos primeiro expandi-la numa série de Taylor como

$$e^{\alpha p^2} = 1 + \alpha p^2 + \dots + \frac{\alpha^n p^{2n}}{n!} + \frac{\alpha^{n+1} p^{2n+2}}{(n+1)!} \dots$$

Analisando agora a razão dos coeficientes associados aos termos de  $p^{2n}$  e  $p^{2n+2}$ , vemos que no limite assintótico ela se reduz a

$$\frac{\alpha n!}{(n+1)!} = \frac{\alpha}{(n+1)} \approx \frac{\alpha}{n}$$

ou seja, a função  $e^{\alpha p^2}$  possui um comportamento semelhante às séries da função (3.A12) quando  $p$  for muito grande. Essa análise nos permite expressar a função de onda no limite assintótico como

$$\Phi(p) = A e^{-\alpha p^2/2} e^{\alpha p^2} + B e^{-\alpha p^2/2} e^{\alpha p^2} ,$$

ou,

$$\Phi(p) = C e^{\alpha p^2/2} ,$$

onde  $C$  é uma constante arbitrária. Claramente vemos que essa solução tende à infinito quando  $p$  tende à infinito, o que inviabiliza a sua normalização.

Para que essa solução seja normalizável é preciso que a série tenha um valor  $\nu$  finito de termos, onde o último termo é  $n = \nu$ ; conseqüentemente, os coeficientes dos termos de  $\nu+1$ ,  $\nu+2$ ... são todos zero. Utilizando a relação (3.A11) temos,

$$\frac{2\alpha\nu + (\alpha - \beta)}{(\nu + 2)(\nu + 1)} = 0 ,$$

ou

$$2\alpha\nu + (\alpha - \beta) = 0 ,$$

para um dado valor de  $\nu$  temos,

$$\beta = 2\alpha\nu + \alpha . \quad (3.A14)$$

Substituindo os valores de  $\alpha$  e  $\beta$ , dados pelas relações (3.A3), esta última expressão nos permite escrever

$$\frac{2E}{k\hbar^2} = 2\nu\sqrt{\frac{1}{mk\hbar^2}} + \sqrt{\frac{1}{mk\hbar^2}} \quad \text{ou}$$

$$E = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}\left(\nu + \frac{1}{2}\right) = h\nu\left(\frac{1}{2} + \nu\right)$$

onde,  $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$ , é a frequência do oscilador harmônico obtida em um tratamento clássico.

Voltando à equação (3.A7), a substituição nela da relação (3.A14), seguida da troca de variáveis  $y = ap$ , nos fornece a equação diferencial abaixo, que é conhecida na física-matemática como a equação diferencial de Hermite

$$\frac{d^2 f(y)}{dy^2} - 2y\frac{df(y)}{dy} + 2\nu f(y) = 0 . \quad (3.A15)$$

Suas soluções (os polinômios de Hermite) podem ser obtidas a partir da função geratriz dada pela seguinte relação [10],

$$G(y) = e^{-t^2+2ty} = \sum_n \frac{H_n(y)}{n!} t^n .$$

Portanto, a solução geral da equação (3) pode ser expressa na forma

$$\Phi(p) = N_v e^{-ap^2/2} H_v(\alpha p)$$

onde  $N_v$  é a constante de normalização dada pela relação

$$N_v = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} .$$

Essa resolução é muito semelhante à resolução da equação no espaço da posição e pode ser encontrada em alguns textos convencionais; por esse motivo, omitimos alguns detalhes mais técnicos no tratamento geral, considerando-os desnecessários para a compreensão da resolução do problema.

## Apêndice B

### Transformada de Fourier da solução do primeiro estado vibracional

A função de estado associada ao estado fundamental, na representação da posição, é usualmente expressa pela relação

$$\Psi_0(x) = (2\sqrt{\pi/m})^{1/2} e^{-ax^2/2} . \quad (3.B1)$$

Para obter-se a solução para esse mesmo estado na representação do momento, pode-se recorrer à transformada de Fourier da função (3.B1) e escrevê-la na forma

$$\Phi_0(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0(x) e^{-ipx/\hbar} dx . \quad (3.B2)$$

Substituindo-se a função (3.B1) na integral (3.B2), obtém-se

$$\Phi_0(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} (2\sqrt{\pi/m})^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2/2} e^{-ipx/\hbar} dx .$$

A integral acima obtida através da transformada de Fourier,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2/2} e^{-ipx/\hbar} dx ,$$

pode ser resolvida de várias formas. Uma delas é uma forma analítica utilizando técnicas de integração de funções complexas, assim como o teorema de Cauchy. Porém, esse não é o caminho mais simples de resolvê-la. Pode-se optar por modificar a forma de expressar o integrando na integral acima e resolvê-la de uma forma um pouco mais simples. [11, 12]

Para isso, utiliza-se a identidade de Euler abaixo

$$e^{-ikx} = \cos(kx) - i \operatorname{sen}(kx) .$$

Substituindo-se a identidade na integral acima, tem-se duas novas integrais,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2/2} e^{-ipx/\hbar} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2/2} \cos(px/\hbar) dx - i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2/2} \operatorname{sen}(px/\hbar) dx .$$

A análise da paridade dos integrandos claramente mostra que na primeira integral tem-se uma função par e na segunda integral uma função ímpar. O intervalo que estamos trabalhando é um intervalo simétrico com relação ao ponto zero, e como a integral de uma função ímpar num intervalo simétrico é zero, tem-se que a parte imaginária da soma de integrais é zero, resultando na relação abaixo

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} e^{-ipx/\hbar} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} \cos(px/\hbar) dx ,$$

onde vê-se que a integral inicial de uma função complexa pode ser reduzida a uma integral de uma função real.

Para efeito de resolver essa integral, chamemo-la de  $F(k)$ ,

$$F(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} \cos(px/\hbar) dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} \cos(kx) dx .$$

Derivando  $F(k)$  em relação a  $k$ , tem-se

$$\frac{\partial F(k)}{\partial k} = \frac{\partial}{\partial k} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} \cos(kx) dx = \int_{-\infty}^{\infty} -x e^{-\alpha x^2/2} \text{sen}(kx) dx . \quad (3.B3)$$

Definindo as funções  $f(x)$  e  $g(x)$ , e seus respectivos diferenciais da seguinte forma,

$$f(x) = \text{sen}(kx) \rightarrow df = k \cos(kx) dx$$

$$dg = -x e^{-\alpha x^2/2} dx \rightarrow g(x) = \frac{e^{-\alpha x^2/2}}{\alpha} ,$$

pode-se aplicar a regra de integração por partes na equação (3.B3) e encontrar-se a seguinte relação

$$\int_{-\infty}^{\infty} -x e^{-\alpha x^2/2} \text{sen}(kx) dx = \text{sen}(kx) \frac{e^{-\alpha x^2/2}}{\alpha} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\alpha x^2/2}}{\alpha} k \cos(kx) dx ,$$

onde o primeiro termo do segundo membro possui duas funções, uma função senoidal e uma exponencial. A função senoidal é uma função limitada, e a função exponencial tende a zero

nos limites, portanto o valor dos limites da função total é zero. Já a integral, ela pode ser expressa como,

$$\int_{-\infty}^{\infty} -x e^{-\alpha x^2/2} \operatorname{sen}(kx) dx = -k/\alpha \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} \cos(kx) dx$$

ou seja, pode-se reduzir o problema à seguinte equação,

$$\frac{\partial F(k)}{\partial k} = -\frac{k F(k)}{\alpha}.$$

Integrando essa equação, encontra-se a seguinte solução,

$$F(k) = A e^{-\frac{k^2}{\alpha}}.$$

Para determinar  $A$ , iguala-se  $k$  à zero, o que leva à resolução,  $F(0) = A$ , e a forma integral da função acaba se reduzindo a

$$F(0) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} dx.$$

Para resolver-se essa integral, pode-se recorrer ao artifício

$$F^2(0) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)/2} dx dy$$

e utilizando um sistema de coordenadas polares transformar essa integral para a forma

$$F^2(0) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-ar^2/2} r dr d\theta,$$

ou seja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}.$$

Portanto,  $A$  será igual a  $\sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}$ .

Dessa forma, a integral inicial terá a solução,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} e^{-ipx/\hbar} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}} e^{-\frac{k^2}{2\alpha}} .$$

e a função associada ao estado vibracional fundamental, no espaço do momento, acaba reduzindo-se à expressão

$$\Phi_0(p) = \sqrt{\frac{2}{\hbar\alpha}} (\pi/m)^{1/4} e^{-\frac{k^2}{2\alpha}} .$$



## Apêndice C

### Estimando Incertezas para o Oscilador

A incerteza (ou desvio padrão, como é definido em estatística) relacionada a uma determinada observável, pode ser expressa pela relação

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 ,$$

onde os valores médios, ou esperados, podem ser calculados pela expressão [13]

$$\langle A \rangle = \frac{\int A P(w) dw}{\int P(w) dw}$$

onde  $P(w)$  é a distribuição de probabilidade e definida na Mecânica Quântica como o produto da função de estado com o seu conjugado complexo, expressa como  $|\Psi(x)|^2$ . Para as funções normalizadas, o denominador dessa expressão é igual a 1. Utilizando-se a função de onda do estado fundamental do oscilador harmônico,

$$\Psi_1(x) = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} ,$$

o valor esperado para a variável  $x$ , pode ser calculado pela relação,

$$\langle x \rangle = (\alpha/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} x e^{-\alpha x^2/2} dx , \quad (3.C1)$$

onde o operador  $x$ , está expresso na representação da posição. No integrando tem-se uma função ímpar, e a integral de uma função ímpar em um intervalo simétrico é zero, portanto o valor médio da posição será 0.

Da mesma forma como foi calculada a posição média, pode-se calcular o momento médio usando-se a distribuição de probabilidade no espaço do momento, onde o operador  $p$  é um operador multiplicativo. Entretanto, aqui é mais simples calcular  $\langle p \rangle$  na representação da posição, o que exige uma ligeira mudança na definição de valor médio, ou seja,

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle .$$

Assim, expressando o operador momento na representação da posição,  $-i\hbar \frac{d}{dx}$ , seu valor médio fica dado pela integral.

$$\langle p \rangle = (\alpha/\pi)^{1/2} (-i\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} \frac{d e^{-\alpha x^2/2}}{dx} dx \quad (3.C2)$$

Calculando a derivada, encontra-se uma função total ímpar no integrando, o que faz com que a integral também seja zero, e da mesma forma que a situação anterior, o valor médio do momento será zero.

Sabendo-se que os valores médios das observáveis são zero, conseqüentemente os quadrados das incertezas se resumirão a

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle \quad \text{e} \quad (\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle \quad (3.C3)$$

e, no caso da posição, é preciso resolver-se a integral

$$\langle x^2 \rangle = (\alpha/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} x^2 e^{-\alpha x^2/2} dx . \quad (3.C4)$$

Recorrendo-se à relação abaixo [14]

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1.3.5 \dots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2} ,$$

o valor de  $\langle x^2 \rangle$ , ou melhor, do quadrado da incerteza da posição, será dado por

$$\langle x^2 \rangle = (\alpha/\pi)^{1/2} 2 \frac{1}{4\alpha^2} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2} = \frac{1}{2\alpha} ,$$

o que permite escrever a incerteza na posição como

$$\Delta x = \left( \frac{1}{2\alpha} \right)^{1/2} .$$

Por sua vez, o quadrado da incerteza do momento pode ser calculado pela integral

$$\langle p^2 \rangle = -\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} \frac{d^2 e^{-\alpha x^2/2}}{dx^2} dx . \quad (3.C5)$$

Efetuada-se a dupla derivada, encontra-se duas integrais conhecidas, cujas soluções permitem escrever

$$\langle p^2 \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \hbar^2 \left[ -\frac{\alpha}{4} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} + \frac{\alpha}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \right] = \frac{\hbar^2 \alpha}{2} .$$

Portanto, a incerteza do momento pode ser expressa como,

$$\Delta p = \hbar \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} .$$

Os valores das incertezas foram obtidos com as funções e operadores na representação da posição, ou seja, os cálculos foram feitos na representação da posição.

Para efeito ilustrativo, pode-se repetir os cálculos utilizando-se a função de estado e os operadores na representação do momento. Nessa representação a função de estado para o estado vibracional fundamental é dada por

$$\Phi_1(p) = (\alpha'/\pi)^{1/4} e^{-\alpha' p^2/2} ,$$

e os valores médios, ou esperados, para as observáveis estudadas podem ser expressas como,

$$\langle x \rangle = (\alpha'/\pi)^{1/2} (i\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha' p^2/2} \frac{de^{-\alpha' p^2/2}}{dp} dp , \quad (3.C6)$$

e

$$\langle p \rangle = (\alpha'/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha' p^2/2} p e^{-\alpha' p^2/2} dp . \quad (3.C7)$$

Vale destacar que as duas integrais envolvidas são idênticas matematicamente às encontradas no espaço da posição, sendo a integral (3.C6) idêntica à integral (3.C2) e integral (3.C7) idêntica à integral (3.C1). Portanto, são zero, devido à paridade das funções.

Já os valores médios de  $x^2$  e  $p^2$  são calculados da seguinte forma,

$$\langle p^2 \rangle = (\alpha' / \pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha' p^2 / 2} p^2 e^{-\alpha' p^2 / 2} dp \quad (3.C7)$$

$$\langle x^2 \rangle = -\left(\frac{\alpha'}{\pi}\right)^{1/2} \hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha' p^2 / 2} \frac{d^2 e^{-\alpha' p^2 / 2}}{dp^2} dp \quad (3.C8)$$

que são idênticas às integrais (3.C4) e (3.C5), podendo assim ser resolvidas da mesma forma.

Isso, reduz os valores de  $\langle p^2 \rangle$  e  $\langle x^2 \rangle$  a

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2\alpha'} \quad \text{e} \quad (\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle = \frac{\hbar^2 \alpha'}{2} .$$

Por definição,  $\alpha'$  é igual ao inverso de  $\alpha \hbar^2$ , portanto, os valores das incertezas serão os mesmos dos encontrados anteriormente. Isso nos mostra que não importa a representação, os valores das incertezas serão sempre os mesmos e seu produto satisfaz o princípio da incerteza (indeterminação) de Heisenberg.

$$\langle x \rangle \langle p \rangle = \frac{\hbar}{2}$$

## Apêndice D

### Equação do Oscilador Harmônico no Espaço do Momento

Nessa seção, apresentaremos a transformada de Fourier da equação de Schrödinger na representação da posição para a representação do momento. Desta forma, partindo da equação (3.D1), abaixo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (3.D1)$$

podemos seguir o mesmo ritual ilustrado nos livros-textos para uma equação geral.[15]

Primeiro, escrevemos a equação (3.D1) como abaixo,

$$-\frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} - \frac{E2m}{\hbar^2} \Psi(x) = -\frac{kmx^2}{\hbar^2} \Psi(x), \quad (3.D2)$$

e a rearranjamos na forma

$$-\frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} - \frac{E2m}{\hbar^2} \Psi(x) = -\frac{km}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} x'^2 \Psi(x') \delta(x' - x) dx', \quad (3.D3)$$

utilizando a propriedade a função delta de Dirac expressa na equação (3.D4).

$$f(y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y_0) \delta(y_0 - y) dy_0 \quad (3.D4)$$

Antes de darmos o próximo passo, definimos as transformadas de Fourier das funções de onda pelas relações (3.D5) e (3.D6),

$$\Phi(p) = (\hbar 2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx \quad (3.D5)$$

$$\Psi(x') = (\hbar 2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') e^{ip'x'/\hbar} dp' . \quad (3.D6)$$

Então, substituindo a relação (3.D6) na equação (3.D3), podemos reescrevê-la na forma

$$-\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} - \frac{E2m}{\hbar^2}\Psi(x) = -\frac{km}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} x'^2 \left[ (\hbar 2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') e^{ip'x'/\hbar} dp' \right] \delta(x'-x) dx'. \quad (3.D7)$$

A seguir, multiplicando a equação (3.D7) por  $\frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}}$  e integrando-a em toda extensão de  $x$ , chegaremos à equação (3.D8)

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \left[ -\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} - \frac{E2m}{\hbar^2}\Psi(x) \right] \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ -\frac{km}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} x'^2 \left[ (\hbar 2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') e^{ip'x'/\hbar} dp' \right] \delta(x'-x) dx' \right\} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx \end{aligned} \quad (3.D8)$$

que passará a ser analisada termo a termo.

O primeiro termo do primeiro membro, expresso pela integral,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[ -\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \right] \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx, \quad (3.D9)$$

pode ser resolvido utilizando a regra de integração por partes. Para tal, escrevemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} fdg = fg \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} gdf \quad (3.D10)$$

com  $g$  e  $f$  definidas como,

$$dg = -\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} dx \quad \rightarrow \quad g = -\frac{d\Psi(x)}{dx} \quad (3.D11)$$

$$f = \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} \quad \rightarrow \quad df = \frac{-ip}{\hbar} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx. \quad (3.D12)$$

A partir dessas relações, podemos reescrever a equação (3.D9) como

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[ -\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} \right] \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx = - \left[ \frac{d\Psi(x)}{dx} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \left[ -\frac{d\Psi(x)}{dx} \right] \left( \frac{-ip}{\hbar} \right) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx \quad (3.D13)$$

Na resolução da equação (3.D13) consideramos que se a função de onda for bem comportada, então o valor de  $\Psi(x)$ , quando  $x \rightarrow \pm\infty$ , será 0; também, supondo que a função varie mais rapidamente do que a primeira derivada na região de  $|x|$  muito grande, então, a derivada será 0 em ambas as extremidades. Já a função exponencial é uma função limitada, e o limite do produto de duas funções, onde uma é limitada e a outra tende a zero, é zero. Portanto, o primeiro termo do segundo membro da equação (3.D13) será 0, sobrando o segundo termo do segundo membro, reescrito abaixo,

$$-\int_{-\infty}^{\infty} \left[ -\frac{d\Psi(x)}{dx} \right] \left( \frac{-ip}{\hbar} \right) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx \quad (3.D14)$$

Para resolver a integral (3.D14), podemos utilizar novamente a regra (3.D10), definindo  $f$  e  $g$  da maneira a seguir,

$$dg = -\frac{d\Psi(x)}{dx} dx \quad \rightarrow \quad g = -\Psi(x) \quad (3.D15)$$

$$f = \frac{-ip}{\hbar} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} \quad \rightarrow \quad df = \frac{-p^2}{\hbar^2} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx \quad (3.D16)$$

que, após substituição (3.D14), (3.D15) e (3.D16) em (3.D10), nos fornece.

$$-\int_{-\infty}^{\infty} \left[ -\frac{d\Psi(x)}{dx} \right] \left( \frac{-ip}{\hbar} \right) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx = -\left[ -\Psi(x) \left( \frac{-ip}{\hbar} \right) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} \right]_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} -\Psi(x) \left( \frac{-p^2}{\hbar^2} \right) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx \quad (3.D17)$$

Novamente, observamos que se  $\Psi(x)$  for bem comportada, então a função de onda tenderá a zero para  $x$  tendendo a  $\pm\infty$  e, sendo a função exponencial uma função limitada, então o primeiro termo do segundo membro será zero. Dessa forma, fica restando-nos somente a integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} -\Psi(x) \left( \frac{-p^2}{\hbar^2} \right) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2\pi}} dx = \frac{p^2}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\hbar 2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx ,$$

que após uso da transformada de Fourier da função de onda no espaço do momento, definida na relação (3.D5), nos permite escrever

$$\frac{p^2}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\hbar 2 \pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx = \frac{p^2}{\hbar^2} \Phi(p) . \quad (3.D18)$$

Quanto à segunda integral da equação do oscilador harmônico, rerepresentada abaixo,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[ -\frac{E2m}{\hbar^2} \Psi(x) \right] \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2 \pi}} dx = -\frac{E2m}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\hbar 2 \pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx \quad (3.D19)$$

a utilização da transformada integral (3.D5) nos permite escrever

$$-\frac{E2m}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\hbar 2 \pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx = -\frac{E2m}{\hbar^2} \Phi(p) . \quad (3.D20)$$

Para completar as integrações na equação (3.D8), vamos reescrevê-la na forma que se segue.

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ -\frac{km}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} x'^2 \left[ (\hbar 2 \pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') e^{ip'x'/\hbar} dp' \right] \delta(x'-x) dx' \right\} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2 \pi}} dx = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{km}{\hbar^2} x'^2 (\hbar 2 \pi)^{-1/2} \Phi(p') e^{ip'x'/\hbar} \delta(x'-x) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2 \pi}} dp' dx' dx \end{aligned}$$

Para a resolução da integração em  $x'$ , utilizamos a propriedade da função delta de Dirac expressa pela relação (3.D4),

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{km}{\hbar^2} x'^2 (\hbar 2 \pi)^{-1/2} \Phi(p') e^{ip'x'/\hbar} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2 \pi}} \delta(x'-x) dx' dp' dx = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{km}{\hbar^2} x^2 (\hbar 2 \pi)^{-1/2} \Phi(p') e^{ip'x/\hbar} \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{\hbar 2 \pi}} dx dp' = \\ & -\frac{km}{\hbar^2} (\hbar 2 \pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \Phi(p') e^{-ix(p-p')/\hbar} dx dp' . \end{aligned}$$

Antes de continuarmos, observemos que derivando a parte exponencial obtemos a seguinte identidade,



$$\frac{de^{-ix(p-p')/\hbar}}{dp} = -\frac{ix}{\hbar} e^{-ix(p-p')/\hbar} ,$$

que derivada novamente,

$$\frac{d^2 e^{-ix(p-p')/\hbar}}{dp^2} = -\frac{x^2}{\hbar^2} e^{-ix(p-p')/\hbar}$$

e substituída na integral acima resulta em

$$\begin{aligned} & -\frac{km}{\hbar^2} (\hbar 2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \Phi(p') e^{-ix(p-p')/\hbar} dx dp' = \\ & = km (\hbar 2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') \left( -\frac{x^2}{\hbar^2} e^{-ix(p-p')/\hbar} \right) dx dp' = \\ & = km (\hbar 2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') \left( \frac{d^2 e^{-ix(p-p')/\hbar}}{dp^2} \right) dx dp' = \\ & = km (\hbar 2\pi)^{-1} \frac{d^2}{dp^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') e^{-ix(p-p')/\hbar} dx dp' \end{aligned}$$

que após rearranjo pode ser expressa como

$$\begin{aligned} & km (\hbar 2\pi)^{-1} \frac{d^2}{dp^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') e^{-ix(p-p')/\hbar} dx dp' = \\ & = km \frac{d^2}{dp^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') (\hbar 2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ix(p-p')/\hbar} dx dp' . \end{aligned} \quad (3.D21)$$

A seguir, lembrando a definição abaixo da função delta de Dirac,

$$\delta(k - k_0) = (2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ix(k - k_0)} dx$$

onde  $k = p/\hbar$ , e utilizando a propriedade da função delta de Dirac abaixo

$$\delta(ay) = |a|^{-1} \delta(y) ,$$

a integral (3.D21) acaba se reduzindo a

$$km \frac{d^2}{dp^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') (\hbar 2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ix(p-p')/\hbar} dx dp' = km \frac{d^2}{dp^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') \delta(p-p') dp'$$

que, após o uso da relação (3.D3), nos leva a

$$km \frac{d^2}{dp^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p') \delta(p-p') dp' = km \frac{d^2 \Phi(p)}{dp^2}. \quad (3.D22)$$

Para finalizar, substituímos as relações (3.D18), (3.D20) e (3.D22) em (3.D8), obtendo

$$\frac{p^2}{\hbar^2} \Phi(p) - \frac{E2m}{\hbar^2} \Phi(p) = km \frac{d^2 \Phi(p)}{dp^2}$$

ou

$$\frac{p^2}{2m} \Phi(p) - E \Phi(p) = \frac{k \hbar^2}{2} \frac{d^2 \Phi(p)}{dp^2}$$

$$\frac{p^2}{2m} \Phi(p) - \frac{k \hbar^2}{2} \frac{d^2 \Phi(p)}{dp^2} = E \Phi(p)$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo no espaço do momento.

## Apêndice E

### Distribuição Clássica do Oscilador Harmônico

Na mecânica clássica, os valores de posição e momento são bem definidos em um dado instante. Vamos, então, supor que em um intervalo de tempo  $\Delta t$  ocorra uma variação  $\Delta p$  do momento. Assumindo uma variação infinitesimal  $dp$ , teremos assim um intervalo de tempo correspondente  $dt$ . Essa variação de tempo pode ser expressa ainda da seguinte maneira [16]

$$dt = \frac{dp}{dp/dt} . \quad (3.E1)$$

Classicamente, definimos o momento como  $mv$ , sendo  $m$  a massa e  $v$  a velocidade

$\left(\frac{dx}{dt}\right)$ . Assim sendo,  $\left(\frac{dp}{dt}\right)$  pode ser expresso como,

$$\frac{dp}{dt} = \frac{d}{dt}(mv) = \frac{d}{dt}\left(m \frac{dx}{dt}\right) = m \frac{d^2 x}{dt^2} = m a , \quad (3.E2)$$

onde  $a$  é a aceleração. Como essa relação expressa a definição de força, podemos escrever

$$dt = \frac{dp}{|F(x)|} .$$

Supomos ainda que o sistema é periódico, com um tempo de translação de um

período ( $\tau$ ) igual  $2\pi\sqrt{\frac{\mu}{k}}$ . O período é associado ao movimento de translação em ambos os sentidos e, supondo que o movimento em um sentido seja idêntico ao outro, podemos tratar o problema como o movimento de um lado para o outro desconsiderando a translação oposta. Assim, um intervalo de tempo de uma translação será a metade do período,  $\tau/2$ .

Isso posto, podemos considerar a probabilidade de encontrar o sistema com um determinado momento  $p$  como a fração de tempo em que o oscilador tem esse valor dividido pelo tempo total. Portanto,

$$P(p) dp = \frac{dt}{\tau/2} = \frac{2}{\tau} \frac{dp}{|F(x)|},$$

onde,  $P(p)$  por definição é a distribuição de probabilidade, e  $P(p)dp$  é a probabilidade de achar o oscilador com o momento entre  $p$  e  $p+dp$ .

Claramente, a distribuição de probabilidade do momento é dada por

$$P(p) = \frac{2}{\tau} \frac{1}{|F(x)|}, \quad (3.E3)$$

onde  $F(x)$  depende da variável  $x$  e  $P(p)$  de  $p$ , mas, como estamos interessados na distribuição do momento vamos, então expressar  $F(x)$  em função do momento.

Primeiramente, vamos definir  $F(x)$  para o sistema de interesse. Segundo a lei de Hooke, a força para um oscilador harmônico é expressa por

$$F(x) = -kx$$

o que nos permite escrever a energia potencial como

$$dV(x) = -F(x) dx \quad \text{ou}$$

$$V(x) = -\int_0^x -kx' dx' = \frac{kx^2}{2}$$

Em termos de  $V(x)$ , o módulo da força pode ser escrito como

$$|F(x)| = \sqrt{V(x) 2k}. \quad (3.E4)$$

Então, para um sistema como energia total,  $E = \frac{mv^2}{2} + V(x)$ , usando a relação (3.E4)

obtemos

$$|F(x)| = \sqrt{\left(E - \frac{mv^2}{2}\right) 2k} \quad (3.E5)$$

Como já visto, a definição clássica de momento linear é dada por

$$p = mv \quad \text{ou} \quad v = \frac{p}{m},$$

e  $E$  é definida por  $\frac{p_0^2}{2m}$ , onde  $p_0$  é o valor máximo do momento. Substituindo essas definições clássicas em (3.E5), obtemos

$$|F(x)| = \sqrt{(p_0^2 - p^2)k/m} . \quad (3.E6)$$

que substituída em (3.E3) fornece a relação abaixo.

$$P(p) = \frac{2}{\tau} \frac{1}{\sqrt{\frac{k}{\mu}(p_0^2 - p^2)}} \quad (3.E7)$$

Substituindo agora  $\tau$  pelo seu resultado clássico ( $2\pi\sqrt{\mu/k}$ ) a distribuição (3.E7) se reduz a

$$P(p) = \frac{1}{\pi\sqrt{p_0^2 - p^2}}$$

Para que possamos comparar a distribuição clássica com a quântica, vamos usar um valor de  $p_0 = \sqrt{2\mu E}$ , mas com um valor de energia igual à de um oscilador quântico no estado  $n$ , ou seja,

$$p_0^2 = 2\mu E = (2n+1)\hbar\sqrt{k\mu}$$

Desta forma, a distribuição clássica associada com um determinado estado pode ser expressa pela relação

$$P_n(p) = \frac{1}{\pi\sqrt{(2n+1)\hbar\sqrt{k\mu} - p^2}} \quad (3.E8)$$

que foi usada para a construção da curva para  $n = 30$  na seção 2.

## Referências Bibliográficas

- [1] D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry*, University Science Books, 1983, p. 153.
- [2] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, Dover, 2001, p. 78.
- [3] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 1991, p. 62.
- [4] D. Halliday, *Fundamentals of Physics*, Wiley, 2005, p. 396.
- [5] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Mechanics*, Butterworth Heinemann, 1981, p. 58.
- [6] L. La Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, Ediciones Científicas Universitarias, 1991, p. 303.
- [7] D. Bohm, *Quantum Theory*, Prentice-Hall, 1951, p. 297.
- [8] V. A. Fock, *Princípios de Mecânica Quântica*, Mir Moscovo, 1986, p. 103.
- [9] G. B. Arfken e H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Elsevier, 2005, p. 565.
- [10] Ver ref. 9, p. 817.
- [11] Ver ref. 9, p. 932.
- [12] D. A. McQuarrie, *Mathematical Methods for Scientists and Engineers*, University Science Books, 2003, p. 60.
- [13] R. Eisberg e R. Resnick, *Física Quântica*, Editora Campus, 1988, p. 189.
- [14] M. R. Spiegel e J. Liu, *Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas*, Bookman, 2004, p. 132 e 177.
- [15] Ver ref. 9, p. 1006.
- [16] R. W. Robinett, *Quantum and classical probability distributions for position and momentum*, Am. J. Phys., **63**, 823 (1995).

## 4. Átomo de Hidrogênio

### 4.1 O problema conhecido

Do ponto de vista químico, o átomo de hidrogênio é o sistema mais simples encontrado na natureza. Em função de tal simplicidade, o modelo referente a este sistema é um dos assuntos mais abordados nos cursos convencionais, pois o mesmo ilustra diversos fundamentos utilizados em sistemas mais complexos.

Este sistema, como conhecido, é composto de um próton e um elétron. Ao se estudar a interação desses entes, inicialmente procura-se separar o movimento interno do movimento translacional externo do sistema. Separando os dois movimentos, e considerando a diferença das massas, podemos reduzir o problema ao movimento de uma partícula em um campo coulombiano, ou seja, abordamos o problema como se o núcleo estivesse parado e o elétron estivesse em movimento. A equação de Schrödinger do problema, como é apresentada nos livros textos, é dada como [1],

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

onde  $\nabla^2$  é o operador laplaciano,  $\mathbf{r}$  representa o vetor de posição referente ao elétron,  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  é a constante do potencial coulombiano, em unidades do SI, encontrada no electromagnetismo clássico e  $\mu = (m_p m_e)/(m_p + m_e) \simeq m_e$  é a massa reduzida do sistema.

Partindo da equação (1), utilizamos o sistema de coordenadas esféricas polares, que nos possibilita separar o problema tridimensional em três problemas unidimensionais conhecidos. A primeira separação nos gera uma equação referente à parte radial e uma outra equação da parte angular do modelo. A equação radial é usualmente expressa como [2]

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] R(r) = 0, \quad (4.2)$$

onde  $l(l+1)$  é a constante de separação. A solução desta última equação é bem conhecida e dada pela função que se segue,

$$R(r) = N_{nl} r^l e^{-r/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right),$$

onde  $N_{nl}$  é a constante de normalização e  $L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right)$  são os chamados polinômios associados de Laguerre. O autovalor da equação (2) é dado pela relação

$$E_n = -\frac{m e^4}{8 \hbar^2 \varepsilon_0^2 n^2},$$

sendo essa expressão a mesma obtida por Bohr para os possíveis valores de energia na “*Velha Mecânica Quântica*”. [3]

A parte angular do problema se resume à resolução da equação

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y(\theta, \phi), \quad (4.3)$$

onde o quadrado do operador do momento angular,  $\hat{L}^2$ , é expresso como

$$\hat{L}^2 \equiv -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right].$$

A solução da equação (3) é conhecida na física-matemática como harmônicos esféricos, e, convencionalmente, são escritos como [4],

$$Y_l^m(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (4.4)$$

onde  $P_l^{|m|}(\cos \theta)$  são os polinômios associados de Legendre e  $N_{lm}$  é a constante de normalização das funções. A constante  $l$ , dada na equação (3), é o número quântico azimutal, e o  $m$  é denominado número quântico magnético, e surge na separação de variáveis da equação (3).

A função de onda total do átomo de hidrogênio é dada pelo produto das funções radiais da equação (2) com os harmônicos esféricos, ou seja,



$$\Psi(\mathbf{r}) = N_{nlm} R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (4.5)$$

onde  $N_{nlm}$  é a constante de normalização total. Essas autofunções contêm, em princípio, todas as informações necessárias para se descrever o sistema em um determinado estado. Segundo a interpretação probabilística convencional, elas nos possibilitam obter distribuições de probabilidades associadas a cada estado, sendo estas obtidas através de  $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ . A integração dessa distribuição em todo o espaço deve ser igual a 1. Através de  $\Psi(\mathbf{r})$ , somos também capazes de calcular valores médios de uma observável, que estatisticamente correspondem a uma média sobre um número grande de medidas de uma propriedade que efetuaríamos em sistemas identicamente preparados.

Essa é a forma que o estudante em um curso de Química Quântica é inicialmente apresentado ao átomo de hidrogênio. Entretanto, essa abordagem influencia sua concepção posterior em relação a todos os demais modelos, incluindo sistemas mais complexos nos quais sempre se procura raciocinar em termos da posição das partículas.

#### 4.2 O estado fundamental

Em nosso trabalho, vamos abordar o átomo de hidrogênio de uma outra maneira não convencional, isto é, ao invés de usar posição do elétron como variável dinâmica, vamos tratar o problema no espaço de momento. Para oferecer um tratamento mais acessível, não vamos percorrer o caminho cronológico em que os fatos ocorreram, pois inicialmente não houve preocupação em se buscar uma forma didática de apresentar o assunto. Portanto, vamos abordar o assunto de uma maneira mais simples, e depois tentar desenvolvê-lo gradualmente até chegarmos ao problema geral.

Desta forma, para o caso mais simples do modelo, o estado fundamental, sua função de estado (no espaço da posição) é dada pela expressão

$$\Psi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0} e^{-r/a_0}, \quad (4.5')$$

onde  $a_0$  é o raio de Bohr,  $0,52917 \text{ \AA}$ , valor esse idêntico ao calculado pelo modelo de Bohr da “*Velha Mecânica Quântica*”. Como podemos observar, essa solução depende apenas da variável  $r$ , ou seja, em uma linguagem mais formal podemos chamar essa solução de esfericamente simétrica. Para facilitar nossa abordagem, vamos olhar para o problema unidimensionalmente e fazer a transformada de Fourier dessa função utilizando um espaço de momento unidimensional. Da mesma forma como tratamos os modelos anteriores, a transformada de Fourier para o estado fundamental do átomo de hidrogênio, em uma dimensão, é dada pela integral abaixo,

$$\varphi_{1s}(p) = \frac{1}{\sqrt{h^3 \pi a_0}} \int_0^{\infty} e^{-(1/a_0 + ip/\hbar)r} dr,$$

cuja resolução nos leva à seguinte função,

$$\varphi_{1s}(p) = \sqrt{\frac{a_0}{h^3 \pi}} \left( \frac{1}{1 + ia_0 p/\hbar} \right) \quad (4.6)$$

que é a função de onda do estado fundamental no espaço de momento. Apesar de sua forma funcional completamente distinta daquela da equação (4.5'), ambas predizem o mesmo valor de  $-0,5$  u.a. para a energia.

### 4.3 Solução no espaço do momento

Após determinar a solução para o estado fundamental, vamos abordar o problema para os demais estados esfericamente simétricos. Por definição, para estes estados as funções são independentes dos ângulos, ou seja,  $l$  é igual a zero. Em problemas esfericamente simétricos, uma simplificação conveniente é utilizar uma solução na forma  $u(r) = rR(r)$ , para que a derivada primeira da equação (2) se anule. Feita esta modificação, e lembrando que os operadores conjugados  $r$  e  $-i\hbar \frac{d}{dr}$  (em uma dimensão) no espaço de coordenadas passam

a ser representados por  $i\hbar \frac{d}{dp}$  e  $p$  no espaço do momento, a equação de Schrödinger no espaço do momento pode ser expressa como (Veja o Apêndice A)

$$(p^2 + \hbar^2 \kappa^2) \left( \frac{d\Phi}{dp} \right) = -(2p + ic)\Phi,$$

cuja autofunção é dada por

$$\Phi(p) = A(p^2 + \kappa^2 \hbar^2)^{-1} e^{i2n \operatorname{tg}^{-1}(p/\kappa \hbar)}.$$

Através da identidade abaixo, provada no Apêndice B,

$$e^{-i k \operatorname{tg}^{-1}(x)} = \left[ \frac{1 - ix}{1 + ix} \right]^{k/2},$$

podemos reescrever a solução anterior da seguinte forma,

$$\Phi(p) = A(p^2 + \kappa^2 \hbar^2)^{-1} \left[ \frac{1 - i(p/\kappa \hbar)}{1 + i(p/\kappa \hbar)} \right]^n.$$

Para o estado fundamental,  $n = 1$ , temos

$$\Phi_{1s}(p) = A(p^2 + \kappa^2 \hbar^2)^{-1} \left[ \frac{1 - i(p/\kappa \hbar)}{1 + i(p/\kappa \hbar)} \right],$$

que rearranjada, se reduz a

$$\Phi_{1s}(p) = B \frac{1}{[1 + i p/\kappa \hbar]^2}. \quad (4.7)$$

Como podemos observar, esta função é diferente da solução encontrada com a transformada de Fourier. Para comparar as duas, temos que lembrar que, ao fazermos a transformada, a solução no espaço de momento que obtivemos teve como ponto de partida a solução  $R(r)$ . Entretanto, na resolução da equação no espaço de momento, utilizamos uma solução na forma  $u(r) = r R(r)$ . Algebricamente, nessa relação,  $r$  atua como um operador multiplicativo.

Entretanto, lembrando que o operador  $r$  no espaço do momento é dado por  $i\hbar \frac{d}{dp}$ , podemos escrever,

$$\Phi(p) = i\hbar \frac{d\varphi(p)}{dp} \quad \text{ou} \quad -\frac{i}{\hbar} \int \Phi(p) dp = \varphi(p),$$

relações essas que podem ser verificadas utilizando as soluções encontradas para o estado fundamental, dadas pelas soluções (6) e (7). Desta forma, chegamos à solução,  $\varphi(p)$ , através de dois caminhos possíveis.

#### 4.4 O estado fundamental sob uma perspectiva tridimensional

Nas duas seções anteriores, tratamos o problema como se fosse um problema unidimensional. Agora se faz necessário salientar que, embora estejamos lidando com soluções esfericamente simétricas, os espaços tridimensionais correspondentes aos vetores  $\vec{r}$  e  $\vec{p}$  não estão necessariamente alinhados numa mesma direção, fato esse de relevância no cálculo da transformada de Fourier em que o produto escalar  $\vec{r} \cdot \vec{p}$  aparece no termo exponencial. Como mostrado no Apêndice C, para o sistema tridimensional, a solução do estado 1s no espaço do momento, pode ser obtida pela seguinte transformada de Fourier, [5]

$$\Phi_{1s}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{h^3}} \int \Psi_{1s}(\mathbf{r}) e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar} d^3 r.$$

Alinhando os sistemas de coordenadas nos dois espaços de tal forma, que o ângulo entre os vetores  $\vec{r}$  e  $\vec{p}$  seja igual a  $\theta$ , a integral tripla é facilmente resolvida, resultando na seguinte solução,

$$\Phi_{1s}(\mathbf{p}) = \sqrt{\frac{8\hbar^5 a_0^3}{\pi}} \left[ \frac{1}{(\hbar^2 + p^2 a_0^2)^2} \right].$$

Olhando para essa solução, verificamos uma certa diferença com as soluções encontradas anteriormente, isso porque a escolha do sistema de coordenadas é diferente. Na última transformada usamos o sistema de coordenadas esféricas polares para ambos os casos. Nele fizemos uma correlação direta da coordenada radial de um espaço com o coordenada radial do outro espaço. Porém, na equação resolvida no espaço de momento utilizamos uma coordenada de momento conjugada da coordenada da posição. No Apêndice D há uma

discussão um pouco mais detalhada sobre a escolha do sistema de coordenadas a ser utilizado no problema juntamente com a dificuldade conceitual encontrada.

Observando essas soluções, vemos que no espaço da posição temos uma exponencial e no espaço do momento temos uma lorentziana, evidenciando o fato da transformada de Fourier de uma função exponencial sempre ser uma função lorentziana. Verificamos matematicamente que as funções de estado podem mudar funcionalmente dependendo do espaço.

#### 4.5 Sistema com soluções angulares

Até essa etapa trabalhamos com a parte radial da solução do átomo de hidrogênio. Vamos, agora, continuar com um tratamento envolvendo as soluções com  $l > 0$ . No final da seção anterior, discutimos a diferença entre as soluções encontradas em um espaço unidimensional e as soluções em um espaço tridimensional. Observamos que as soluções encontradas em ambos os tratamentos não se reduzem a uma mesma função devido à restrição na coordenada radial, que não considerou as demais coordenadas de ambos os espaços.

Para obtenção das soluções gerais temos, assim como nos demais casos, duas formas de resolver o problema, sendo uma a transformada de Fourier das soluções no espaço da posição e outra a resolução da equação de Schrödinger no espaço de momento. A transformada de Fourier da solução geral foi feita por Podolsky e Pauling, em 1929 [6], e como detalhada no Apêndice E, se resume ao cálculo da seguinte integral tripla

$$\gamma_{nlm}(P, \Theta, \varphi) = h^{-3/2} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i\hbar r P \cos \rho} \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi .$$

A solução desta integral pode ser expressa como,

$$\gamma_{nlm}(P, \Theta, \varphi) = N_{nl} \left\{ \frac{\zeta^l}{(\zeta^2 + 1)^{l+2}} C_{n-l-1}^{l+1} \left( \frac{\zeta^2 - 1}{\zeta^2 + 1} \right) \right\} Y_{lm}(\Theta, \varphi)$$

onde  $\zeta$  é igual a  $(na_0/\hbar)P$  e  $C_{n-l-1}^{l+1}\left(\frac{\zeta^2-1}{\zeta^2+1}\right)$  são polinômios de Gegenbauer. Definidos como no caso particular da função 1s ( $n=1, l=0$ ), esta solução se reduz à função obtida pela transformada feita anteriormente em um espaço tridimensional.

Uma outra forma de obtenção da função de onda é através da resolução da equação integral obtida no espaço do momento. Como mostrado o Apêndice F, essa equação pode ser expressa como

$$(-k^2+a^2)\Phi(\mathbf{p})=\frac{\beta^2}{h\pi}\int\Phi\frac{(\mathbf{p}')}{|\vec{p}-\vec{p}'|^2}d^3p'$$

cuja solução, obtida através de técnicas matemáticas muito avançadas, pode ser expressa pela relação abaixo (veja o Apêndice G). [7]

$$\Phi_{nlm}(\alpha, \vartheta, \varphi)=N_{nl}(\sin\alpha)^l C_{n-l-1}^{l+1}(\cos\alpha)(\sin\vartheta)^m C_{l-m}^{m+\frac{1}{2}}(\cos\vartheta)e^{\pm m\varphi}$$

Embora tenha-se encontrado a mesma solução por ambos os caminhos, não é possível encontrar uma analogia direta de uma coordenada isolada de um espaço com uma coordenada específica do outro espaço. Uma forma convenientemente de se fazer isso é partir da equação do hidrogênio no espaço da posição, após haver feito a separação de variáveis, e definir um sistema de variáveis no espaço do momento relativo a cada variável no espaço da posição ( $p_r, p_\theta$  e  $p_\phi$ ) (veja o Apêndice D). A função de estado geral nesse novo sistema de coordenadas é dada por,

$$\Phi_{n,l,m}(p_r, p_\theta, p_\phi)=\alpha_{n,l}(p_r)\beta_l^m(p_\theta)\delta(p_\phi+m),$$

onde a primeira função é uma série dependente de  $n$  e  $l$ , a segunda função é uma série expandida em uma base composta de funções de Bessel, e a terceira é uma função Delta de Dirac. Esse tratamento foi feito por Lombardi [8], mas como podemos observar no Apêndice D, essas variáveis não são observáveis e foram escolhidas simplesmente por conveniência para associação de variáveis particulares. A natureza matemática dessa solução é totalmente distinta da solução encontrada em coordenadas esféricas polares no espaço do momento.

Como o nosso objetivo é apresentar uma abordagem distinta da convencional (no espaço da posição), não há necessidade de associarmos uma coordenada específica de um espaço com uma coordenada específica do outro espaço. Desta forma, vamos nos limitar ao sistema de coordenadas esféricas polares em ambos os espaços.

#### 4.6 Soluções no espaço do momento

Vamos analisar as soluções encontradas nos dois espaços. No espaço da posição, a função de estado para o estado fundamental é dada pela função,

$$\Psi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0}} e^{-r/a_0}$$

e a correspondente solução no espaço do momento é expressa como

$$\Phi_{1s}(\mathbf{p}) = \sqrt{\frac{8\hbar^5 a_0^3}{\pi}} \left[ \frac{1}{(\hbar^2 + p^2 a_0^2)^2} \right].$$

Através dessas duas funções podemos construir gráficos das distribuições de probabilidades. Na Figura 1, abaixo, apresentamos as distribuições de probabilidades para o estado fundamental do átomo de hidrogênio em ambos os espaços.

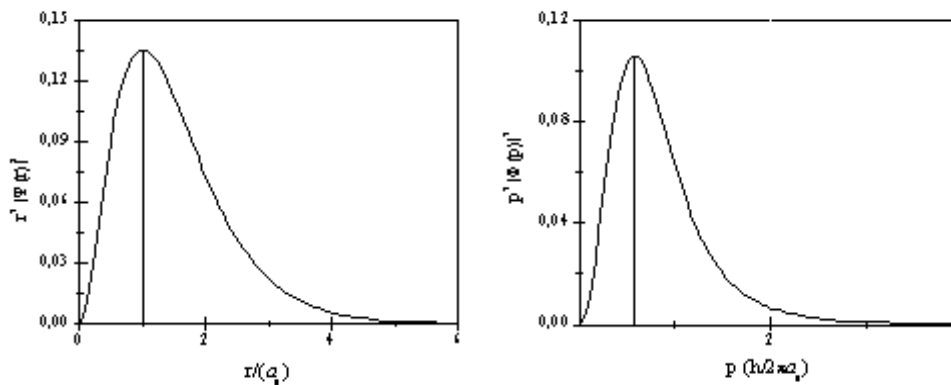


Figura 1. Distribuições de probabilidades para o estado fundamental do hidrogênio (a) espaço da posição, (b) espaço do momento.

Como seria de se esperar, as distribuições são diferentes, e apesar de não haver uma relação direta entre elas, não é difícil mostrar que elas são consistentes com o princípio da incerteza de Heisenberg. Note que, se definirmos a largura à meia altura dessas distribuições como as incertezas na determinação da posição ( $\Delta r$ ) e do momento ( $\Delta p$ ),  $\Delta r \Delta p > \hbar/2$ , a forma de interpretar os dois diagramas é idêntica. Na distribuição (a) o máximo da distribuição corresponde ao valor de distância mais provável de se encontrar o elétron, que é o raio de Bohr neste caso. Já no caso da distribuição (b), o valor máximo da distribuição corresponde ao valor mais provável do momento do elétron neste estado.

Para o primeiro estado excitado, 2s, teríamos as seguintes distribuições nos dois espaços.

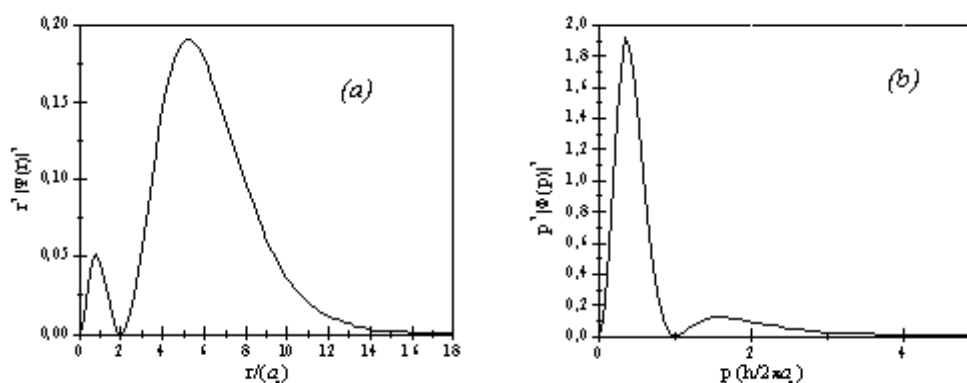


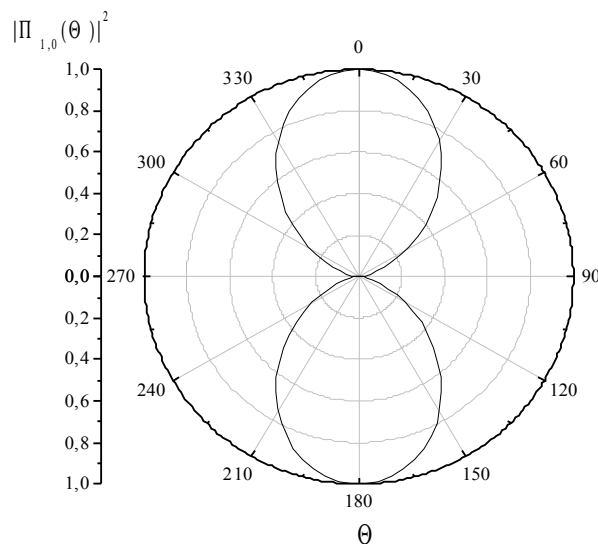
Figura 2. Distribuição de probabilidade o estado 2s do hidrogênio. (a) espaço da posição, (b) espaço do momento.

Esses dois diagramas nos permitem salientar uma interpretação que gera muita confusão entre os estudantes. Considere o caso da distribuição no espaço de coordenadas. Muitos estudantes sem um bom conhecimento de Mecânica Quântica poderiam colocar a seguinte questão. Pela Figura 2a vejo que existe uma probabilidade não-nula de encontrar o elétron entre 0 e  $2a_0$  e para valores maiores que  $2a_0$ . Entretanto, no ponto  $2a_0$  essa probabilidade é nula. Como pode, então, o elétron se movimentar de uma região para a outra se no meio tem um ponto em que a probabilidade de encontrá-lo é nula? A resolução deste aparente paradoxo é lembrar ao



estudante que perguntas do tipo que ele fez não são permitidas no contexto da Mecânica Quântica, pois não há o conceito de trajetória e, conseqüentemente, ela não se descreve seu movimento. Tudo que ela nos permite obter são essas distribuições e valores médios das observáveis. A associação com o mundo real é obtida por diferenças de energias (autovalores do Hamiltoniano) que podem ser associadas a algum tipo de espectro observado experimentalmente.

No caso de estados com  $l > 0$ , as soluções angulares são idênticas nas duas representações. Em ambas as representações as soluções são dadas por harmônicos esféricos e, embora as soluções sejam idênticas, a semelhança é apenas matemática, pois o significado físico de cada uma é distinto por se referirem a variáveis dinâmicas diferentes. Da mesma forma que construímos distribuições de probabilidades da parte angular na representação da posição, podemos fazer o mesmo para a representação do momento. Vamos fazer a representação gráfica da distribuição no espaço de momento da parte dependente do ângulo  $\Theta$  da função de onda do estado  $2p_z$ .



*Figura 3: Gráfico polar da distribuição de probabilidade em função do ângulo  $\Theta$  do momento para o estado  $2p_z$  do hidrogênio.*

Nesse gráfico, só foi considerada a parte em  $\Theta$  da função de onda. É fonte de muita confusão entre alunos as várias formas de se tentar entender as diferentes distribuições. Entretanto, não vamos examinar isto aqui que pode ser encontrado nos textos básicos de Química Quântica [9, 10 e 11]. Salientamos, ainda, que a forma de se analisar esse gráfico é idêntica à utilizada na representação da posição. O nó (zero na função) corresponde aos valores nas direções do vetor momento especificadas por esses valores,  $\Theta$  iguais  $90^\circ$  e  $270^\circ$ , o modelo nos diz que a probabilidade de encontrar o elétron é nula.

#### **4.7 O modelo do átomo de hidrogênio e o espaço do momento**

Em nossa abordagem, mostramos que é possível tratar o modelo do átomo de hidrogênio na Mecânica Quântica em uma representação diferente da usual, sendo essa a representação de momento. Foi possível obter soluções na representação do momento fazendo a transformada de Fourier das soluções conhecidas no espaço do momento, e também através da resolução da equação de Schrödinger no espaço de momento. Uma outra particularidade encontrada foi o tipo de sistema de coordenadas adotado, pois em sistemas unidimensionais o sistema de coordenadas não se constituía em um problema. Finalmente, apresentamos algumas visualizações gráficas de distribuições nos dois espaços e discutimos possíveis problemas que podem ocorrer na compreensão das mesmas.

## Apêndice A

### Átomo de hidrogênio com $l = 0$ , segundo Ivash

Vamos fazer uma discussão um pouco mais detalhada sobre o trabalho desenvolvido por Ivash [12] sobre o átomo de hidrogênio. Nesse trabalho, foi resolvido o problema referente à parte radial da equação de Schrödinger somente para os estados em que  $l=0$  usando uma abordagem que ele considera mais simples que os tratamentos gerais existentes.

Como amplamente conhecido, partindo-se da equação geral no espaço da posição,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}),$$

e fazendo-se a separação apropriada de variáveis, somos levados a buscar soluções para a equação radial abaixo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left[ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] R(r) = 0, \quad (4.A1)$$

onde  $l(l+1)$  é a constante de separação. Como nesse contexto nosso objetivo é trabalhar com os estados onde  $l=0$ , além dessa simplificação, é conveniente buscar uma solução na forma,

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}.$$

Desse modo, o primeiro termo entre parênteses na equação (4.A1) se reduz a

$$r^2 \frac{dR(r)}{dr} = \frac{du(r)}{dr} r - u(r).$$

Derivando a relação acima, encontramos,

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) = \frac{d^2 u(r)}{dr^2} r,$$

que substituída na equação (4.A1) nos fornece,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} u(r) = E u(r).$$

A seguir, multiplicamos a equação acima por  $r$  para facilitar sua transformação para o espaço do momento,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} r \frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} u(r) = E r u(r),$$

Nesta forma em que está escrita, a equação é tratada como se correspondesse a um problema unidimensional. Desse modo, para fazer a passagem para o espaço de momento, lembrando que o par de operadores  $r$  e  $p = -i\hbar \frac{d}{dr}$  no espaço de posição passa a ser representado por  $i\hbar \frac{d}{dp}$  e  $p$  no espaço de momento, podemos transformar a equação acima na forma abaixo

$$\frac{i\hbar}{2m} \frac{d}{dp} p^2 \Phi(p) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \Phi(p) = i\hbar E \frac{d\Phi}{dp},$$

supondo que a relação entre  $u(r)$  e  $\Phi(p)$  obedece à transformação.

$$u(r) = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p) e^{ipr/\hbar} dp$$

Para simplificar o problema, vamos fazer as seguintes substituições de constantes,

$$c = \frac{e^2 m}{2\pi\epsilon_0 \hbar}$$

e

$$\kappa = \frac{(2m|E|)^{1/2}}{\hbar} i$$

de modo que a equação acima pode ser reescrita como,

$$-(2p + ic)\Phi(p) = (p^2 + \hbar^2 \kappa^2) \frac{d\Phi(p)}{dp}.$$

Integrando essa equação, obtemos,

$$\int \frac{d\Phi(p)}{\Phi(p)} = - \int \left( \frac{2p+ic}{p^2 + \hbar^2 \kappa^2} \right) dp. \quad (4.A2)$$

No primeiro membro da equação temos uma solução do tipo  $\ln \Phi(p)$  e, no segundo membro, temos uma integral que nos possibilita separá-la em duas novas integrais. A primeira integral, pode facilmente ser resolvida por técnica de substituição

$$\int \left( \frac{2p}{p^2 + \hbar^2 \kappa^2} \right) dp = \int \frac{du}{u} = \ln u = \ln(p^2 + \hbar^2 \kappa^2).$$

Na segunda integral, temos,

$$\int \left( \frac{ic}{p^2 + \hbar^2 \kappa^2} \right) dp = ic \int \left( \frac{1}{p^2 + \hbar^2 \kappa^2} \right) dp = \frac{ic}{\hbar^2 \kappa^2} \int \left( \frac{1}{\frac{p^2}{\hbar^2 \kappa^2} + 1} \right) dp$$

que também pode ser resolvida por técnica de substituição fazendo as trocas de variáveis abaixo,

$$\frac{p}{\hbar \kappa} = \text{tg}(x) \rightarrow p = \hbar \kappa \text{tg}(x) \rightarrow dp = \hbar \kappa \sec^2(x) dx$$

que nos leva à relação

$$\frac{ic}{\hbar^2 \kappa^2} \int \frac{\hbar \kappa \sec^2(x)}{\text{tg}^2(x) + 1} dx = \frac{ic}{\hbar \kappa} \int dx = \frac{ic}{\hbar \kappa} x.$$

Substituindo os resultados das integrais na equação (4.A2), obtemos a seguinte solução,

$$\ln \Phi(p) = \ln(p^2 + \hbar^2 \kappa^2)^{-1} - \frac{ic}{\hbar \kappa} \text{tg}^{-1}(p/\hbar \kappa) + C$$

onde  $C$  é a constante da integração. Rearranjando a relação para explicitar a função, temos,

$$\Phi(p) = A(p^2 + \hbar^2 \kappa^2)^{-1} e^{\frac{-ic}{\hbar \kappa} \text{tg}^{-1}(p/\hbar \kappa)}.$$

Utilizando a periodicidade da função arco-tangente, dada pela relação,

$$\text{tg}^{-1}(p/\hbar \kappa) = \text{tg}^{-1}(p/\hbar \kappa) + \pi,$$

obtemos a identidade abaixo, conjuntamente com a periodicidade da função exponencial.

$$e^{\frac{-ic}{\hbar \kappa} \pi} = e^{-i2\pi n} \rightarrow \frac{c}{\hbar \kappa} = 2n \quad n=0,1,2,\dots$$

Isso nos leva à quantização de energia já conhecida e à função de estado geral, que pode ser escrita como

$$\Phi(p) = A(p^2 + \hbar^2 \kappa^2)^{-1} e^{-i2n \operatorname{tg}^{-1}(p/\hbar \kappa)},$$

onde  $A$  é o constante de normalização.

Utilizando a identidade, provada no Apêndice B,

$$e^{-i \operatorname{ktg}^{-1}(x)} = \left[ \frac{1-ix}{1+ix} \right]^{k/2}$$

podemos expressar a função de onda geral na forma abaixo.

$$\Phi(p) = A(p^2 + \hbar^2 \kappa^2)^{-1} \left[ \frac{1-i(p/\hbar \kappa)}{1+i(p/\hbar \kappa)} \right]^n$$

Para o estado fundamental,  $1s$ , temos a seguinte função de estado

$$\Phi_{1s}(p) = A \left\{ \frac{1-i(p/\hbar \kappa)}{(p^2 + \hbar^2 \kappa^2)[1+i(p/\hbar \kappa)]} \right\},$$

com a qual obtemos a seguinte distribuição de probabilidade,

$$\Phi_{1s}(p) \Phi_{1s}^*(p) = \frac{|A|^2}{(p^2 + \hbar^2 \kappa^2)^2}.$$

Normalizando essa distribuição, podemos escrever

$$\begin{aligned} \int \Phi_{1s}(p) \Phi_{1s}^*(p) dp &= 2|A|^2 \int_0^{\infty} \frac{dp}{(p^2 + \hbar^2 \kappa^2)^2} = \\ &= \frac{2|A|^2}{\hbar^3 \kappa^3} \int_0^{\pi/2} \cos^2(x) dx = \frac{2|A|^2}{\hbar^3 \kappa^3} \frac{\pi}{4} = \frac{|A|^2 \pi}{\hbar^3 \kappa^3 2} = 1, \end{aligned}$$

onde  $A = \sqrt{\frac{\hbar^3 \kappa^3 2}{\pi}}$  é a constante de normalização, e a função de onda para o estado

fundamental é dada pelo componente imaginário da função abaixo.

$$\Phi_{1s}(p) = \sqrt{\frac{\hbar^3 \kappa^3 2}{\pi}} \left\{ \frac{1 - i(p/\hbar\kappa)}{(p^2 + \hbar^2 \kappa^2)[1 + i(p/\hbar\kappa)]} \right\}.$$

## Apêndice B

### Prova da Identidade

$$e^{i k t g^{-1}(x)} = \left[ \frac{1 - ix}{1 + ix} \right]^{k/2}$$

Essa identidade é usada por Ivash (veja Apêndice A) para relacionar os resultados encontrados no problema resolvido no espaço do momento ( $l=0$ ) com a solução encontrada através da transformada de Fourier.

Vamos primeiro rearranjar a identidade utilizada, obtendo uma forma um pouco mais simples de se trabalhar. Tomando-se o logaritmo neperiano e aplicando as regras de logaritmos temos,

$$i t g^{-1}(x) = \frac{1}{2} \ln(1 + ix) - \frac{1}{2} \ln(1 - ix)$$

que multiplicada por 2, fornece

$$i 2 t g^{-1}(x) = \ln(1 + ix) - \ln(1 - ix).$$

Para provar que essa igualdade é verdadeira, vamos expandir as funções nessa relação em séries de Taylor.

A série do arco-tangente é dada pela seguinte relação[13]

$$t g^{-1}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} x^{2n+1} \quad (4.B1)$$

e para as funções logarítmicas podemos escrever[14]

$$\ln(1+x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n+1} x^{n+1},$$

$$\ln(1+ix) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n+1} (ix)^{n+1}$$



$$\ln(1-ix) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n+1} (-ix)^{n+1} = \ln(1-ix) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{2n+1}}{n+1} (ix)^{n+1}.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{1+ix}{1-ix}\right) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n+1} (ix)^{n+1} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{2n+1}}{n+1} (ix)^{n+1} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} [(-1)^n + (-1)^{2n+2}] \frac{(ix)^{n+1}}{n+1}. \end{aligned}$$

Fazendo-se uma análise da parte entre colchetes, temos,

$$[(-1)^n + (-1)^{2n+2}] = \begin{cases} 0 & n \text{ ímpar} \\ 2 & n \text{ par} \end{cases}$$

que substituída na série resulta em

$$= \sum_{n=0}^{\infty} [(-1)^n + (-1)^{2n+2}] \frac{(ix)^{n+1}}{n+1} = \sum_{n=0,2,4,\dots}^{\infty} 2 \frac{(ix)^{n+1}}{n+1} = \sum_{n=0}^{\infty} 2 \frac{(ix)^{2n+1}}{2n+1}.$$

Notando que o termo imaginário pode ser rearranjado na forma

$$i^{2n+1} = i(-1)^n,$$

obtemos,

$$\sum_{n=0}^{\infty} 2 \frac{(ix)^{2n+1}}{2n+1} = 2i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} (x)^{2n+1}.$$

Esta última série é igual à série (4.B1) para a função arco-tangente, portanto,

$$\ln\left(\frac{1+ix}{1-ix}\right) = 2i \operatorname{tg}^{-1}(x),$$

provando a identidade inicial.

## Apêndice C

### Transformada de Fourier da função do estado eletrônico 1s

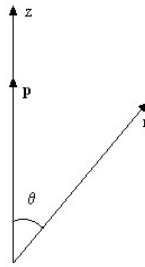
A solução no espaço da posição para o estado 1s, como foi abordada no texto, é dada pela seguinte função

$$\Psi_{1s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

A transformada de Fourier dessa função pode ser expressa pela seguinte relação,

$$\Phi_{1s}(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{h^3}} \int \Psi_{1s}(\mathbf{r}) e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/h} d^3 r = \frac{1}{\sqrt{h^3 \pi a_0^3}} \int e^{-r/a_0} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/h} d^3 r .$$

Para resolvermos a integral envolvida na transformada, é conveniente alinharmos os sistemas de coordenadas das variáveis  $\vec{p}$  e  $\vec{r}$  de tal forma que o ângulo entre os vetores  $\vec{p}$  e  $\vec{r}$  seja igual à  $\theta$ . Isso é possível e conveniente porque a solução não depende das coordenadas angulares



*Figura 4. Alinhamento dos sistemas de coordenadas dos vetores  $\vec{p}$  e  $\vec{r}$*

Feito o alinhamento dos vetores acima, podemos expressar seu produto escalar como o produto das normas dos mesmos pelo cosseno do ângulo entre eles. Desta forma, fazendo a integração sobre a variável  $\varphi$ , a integral pode ser reescrita como,

$$\Phi_{1s}(\mathbf{p}) = 2 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^3 a_0^3}} \iint e^{-\left(\frac{1}{a_0} + \frac{i p \cos \theta}{\hbar}\right)r} r^2 dr \sin \theta d\theta,$$

Fazendo a substituição  $x = \cos \theta$ , temos a seguinte integral,

$$\Phi_{1s}(\mathbf{p}) = 2 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^3 a_0^3}} \iint e^{-\left(\frac{1}{a_0} - \frac{i p x}{\hbar}\right)r} r^2 dr dx.$$

Salientamos que a integral em  $r$  é bem conhecida, podendo ser resolvida utilizando a definição da função Gama. Após sua resolução, podemos integrar em  $x$  a expressão abaixo.

$$\Phi_{1s}(\mathbf{p}) = 4 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^3 a_0^3}} \int \left(\frac{1}{a_0} - \frac{i p x}{\hbar}\right)^{-3} dx$$

Fazendo uso das seguintes substituições,

$$y = \frac{1}{a_0} - \frac{i p x}{\hbar} \rightarrow dx = \frac{i \hbar}{p} dy$$

podemos expressar a integral em  $y$  como,

$$\Phi_{1s}(\mathbf{p}) = 4 \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^3 a_0^3}} \int y^{-3} \frac{i \hbar}{p} dy,$$

encontrando desta forma uma primitiva relativamente simples, que nos possibilita expressar a solução final na forma

$$\Phi_{1s}(\mathbf{p}) = \sqrt{\frac{8 \hbar^5 a_0^3}{\pi^2}} \left[ \frac{1}{(\hbar^2 + p^2 a_0^2)^2} \right].$$

Essa é a função de onda em coordenadas esféricas polares no espaço do momento para o estado fundamental.

## Apêndice D

### Abordando o problema em coordenadas canônicas

No tratamento conhecido, como vimos nos demais apêndices, não há uma relação direta entre as coordenadas de um espaço com as coordenadas do outro espaço. Dessa forma, não podemos fazer uma analogia com o princípio da incerteza, por exemplo, como pôde ser feito nos casos de sistemas unidimensionais.

Escolher operadores conjugados em um espaço cartesiano é relativamente fácil. O grande problema surge quando tentamos encontrar operadores conjugados em um espaço descrito por outros sistemas de coordenadas, como coordenadas esféricas polares, por exemplo, pois não é possível encontrar operadores Hermitianos que satisfaçam as relações de incerteza, conforme os fundamentos da Mecânica Quântica.

A forma fisicamente mais viável, portanto, será encontrar um conjunto de coordenadas em um dos espaços que mais se aproximem das propriedades requeridas. Por simplicidade matemática, utilizaremos coordenadas esféricas polares no espaço da posição, sendo elas  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$ , para resolver a equação de Schrödinger. Partindo dessas coordenadas, procuramos um conjunto de coordenadas associadas que descrevam o operador do momento, conjugado do operador da posição, no espaço do momento ( $p_r$ ,  $p_\theta$  e  $p_\phi$ ).

O operador do momento, conjugado do operador da posição, expresso em termos da coordenada radial da posição no espaço da posição, pode ser definido no espaço da posição como,

$$\hat{p}_r \equiv -i \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right).$$

Embora ele seja Hermitiano, ele não corresponde a nenhuma observável, mas pode ser tratado como um operador multiplicativo no espaço do momento expresso por uma coordenada complexa, pois a autofunção da equação associada a esta coordenada tem uma singularidade

no plano complexo e, nesta singularidade, contém determinado significado físico. Dessa forma, podemos expressar a função associada ao estado fundamental do hidrogênio no espaço do momento como

$$\alpha_{1,0}(p_r) = \frac{1}{(p_r - i p_0)^2}.$$

A singularidade desta função está em  $p_r = i p_0$ . Para o primeiro estado excitado, temos a função

$$\alpha_{2,0}(p_r) = \frac{(p_r + i p_0/2)}{(p_r - i p_0/2)^3}$$

cuja singularidade está em  $p_r = i p_0/2$ . Generalizando para um estado qualquer, com número quântico  $n$ , a singularidade será dada por  $p_r = i p_0/n$ , no plano complexo. As conseqüências físicas estão na definição de  $p_0$ , pois este valor de referência está relacionado com o potencial de ionização ( $I$ ), na forma  $p_0 = \sqrt{2\mu I}$ . Através desta definição, podemos também fazer outras correlações com outras propriedades físicas do sistema.

Para a parte angular também temos dificuldades em encontrar operadores conjugados aceitáveis. Para a coordenada  $\phi$ , definimos um operador multiplicativo no espaço da posição,  $\hat{v} \equiv e^{i\phi}$  e, associado a ele, definimos o operador expresso no espaço da posição como  $\hat{p}_\phi \equiv v \frac{\partial}{\partial v}$ , que obedecem à seguinte relação de comutação,

$$[\hat{p}_\phi, \hat{v}] = v.$$

Pode-se mostrar que a relação de incerteza entre as duas coordenadas, expressas por esses operadores em seus respectivos espaços, se reduz a

$$(\Delta p_\phi)^2 (\Delta v)^2 \geq \frac{1}{4} [1 - (\Delta v)^2].$$

Da mesma maneira, podemos definir um operador no espaço da posição  $\hat{t} \equiv e^{i\pi \cos \theta}$  e, associado a ele, um operador de momento no espaço da posição como,

$$\hat{p}_\theta \equiv \pi t \frac{\partial}{\partial t}.$$

A relação de comutação destes dois operadores é dada por,

$$[\hat{p}_\theta, \hat{t}] = \pi t,$$

e a relação de incerteza entre as coordenadas que expressam os dois operadores em seus respectivos espaços é dada por,

$$(\Delta p_\theta)^2 (\Delta t)^2 \geq \frac{1}{4} \pi^2 [1 - (\Delta t)^2].$$

Obviamente,  $\hat{u}$  e  $\hat{t}$  não são operadores conjugados de  $\hat{p}_\phi$  e  $\hat{p}_\theta$ , respectivamente, porém eles nos fornecem relações de incerteza que mantêm o caráter hermitiano desses operadores.

Nessas novas coordenadas, temos funções diferentes das funções encontradas em coordenadas esféricas polares na representação do momento. Para a coordenada  $p_\phi$ , temos a função delta de Dirac,  $\delta(p_\phi + m)$  como solução. Desse modo, uma análise mais aprofundada da solução nos fornece valores discretos o número quântico  $m$ . Já para a parte de  $p_\theta$ , temos uma solução que nos permite expandi-la em uma base constituída por funções de Bessel  $J_\nu(p)$ , que pode ser expressa como,

$$\beta_l^m(p_\theta) = \sum_{j=E(m/2)}^{E(l/2)} a_j p_\theta^{-(m+1)/2} J_{j-(m-1)/2}(p_\theta).$$

Uma análise mais detalhada desta solução nos possibilita encontrar a relação  $|m| \leq l$ , observando assim uma concordância com os resultados encontrados na representação da posição.

Embora as coordenadas do momento no espaço do momento, associadas às coordenadas esféricas polares da posição, possam parecer de maior interesse físico em relação às coordenadas esféricas polares do momento, em um primeiro instante, por simplicidade matemática, trabalhamos com as soluções em coordenadas reais. Além da simplicidade matemática em ser representada graficamente, as coordenadas reais nos auxiliam a olhar o problema independente do espaço da posição, favorecendo uma nova perspectiva do problema.

## Apêndice E

### Transformada de Fourier da solução conhecida na representação de posição

As soluções gerais no espaço do momento para o átomo de hidrogênio foram obtidas pela primeira vez por Pauling e Podolsky, em 1929 [6,7]. O trabalho desenvolvido consistiu basicamente em expressar a transformada integral em termos das soluções conhecidas no espaço da posição, e buscar uma forma conveniente de resolver a integral escrita abaixo

$$\gamma(\mathbf{P}) = h^{-3/2} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} e^{-i\hbar\vec{r}\cdot\vec{P}} \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi. \quad (4.E1)$$

Como se trata de uma integral tripla, para resolvê-la temos que encontrar uma maneira de separá-la em três integrais mais simples. O primeiro passo é resolver o produto escalar de  $\vec{r}\cdot\vec{P}$ , encontrado na exponencial. Como em qualquer produto escalar, a resultante desse produto é igual à soma dos produtos de cada projeção dos vetores na base. Portanto, como feito no trabalho de 1929, alinhamos os dois espaços vetoriais (da posição e do momento) de tal forma que os eixos cartesianos (em que as bases dos dois espaços estão contidas) coincidam. Desta forma, o produto escalar se reduz a,

$$\vec{r}\cdot\vec{P} = xp_x + yp_y + zp_z.$$

Separando o produto escalar numa soma de produtos de variáveis ortogonais nos possibilita separar a exponencial, porém a função de estado na representação da posição não é separável neste sistema de coordenadas. Por este motivo, utilizaram um sistema de coordenadas esféricas polares para ambos os espaços e definiram assim, as coordenadas no espaço do momento, com as seguintes projeções,

$$p_x = P \sin\Theta \cos\varphi$$

$$p_y = P \sin\Theta \sin\varphi$$

$$p_z = P \cos\Theta.$$



Conseqüentemente, com a substituição das projeções acima na expressão do produto escalar, torna possível escrever o produto como,

$$\vec{r} \cdot \vec{P} = rP \cos \rho ,$$

onde o coseno do ângulo é dado por,

$$\cos \rho = \sin \theta \sin \Theta \cos (\phi - \varphi) + \cos \theta \cos \Theta .$$

Conseqüentemente, a transformada integral pode ser expressar como,

$$\gamma_{nlm}(P, \Theta, \varphi) = h^{-3/2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-i\hbar r P \cos \rho} \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi .$$

Substituindo a função conhecida na integral, temos três novas integrais. A primeira integral é dada por,

$$I_1 = \int_0^{2\pi} e^{\pm i m \phi + i b \cos(\varphi - \phi)} d\phi$$

onde a constante  $b$  é definida da seguinte maneira,

$$b = -(2\pi/h) r P \sin \theta \sin \Theta .$$

Observando a integral  $I_1$ , podemos associá-lá com uma das definições da função de Bessel na forma integral, de forma que a seguinte relação pode ser escrita

$$I_1 = 2\pi i^{\pm m} J_{\pm}(b) e^{\pm i m \varphi} .$$

A segunda integral encontrada com a separação da integral tripla, dada pela integração na variável  $\theta$ , pode ser expressa como,

$$I_2 = \int_0^\pi e^{i c \cos \theta \cos \Theta} I_1 P_l^m(\cos \theta) \sin \theta d\theta$$

onde a constante  $c$  é definida pela relação,

$$c = -(2\pi/\hbar)rP.$$

Expressando os polinômios de Legendre em termos dos polinômios de Gegenbauer, tornamos o integrando dependente de polinômios de Gegenbauer, e substituindo  $I_1$ , encontrado anteriormente, a integral se reduz a uma integral conhecida, que foi resolvida por Gegenbauer. Portanto, a função no espaço do momento se reduz a uma terceira integral dada pela expressão

$$\gamma_{nlm}(P, \Theta, \varphi) = \frac{-\hbar^{-3/2}}{(2\pi)^{1/2}} \left( \frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right)^{1/2} \frac{(2\rho)^{l+1}}{(n+1)!} \left( \frac{\rho(n-l-1)!}{n(n+1)!} \right)^{1/2} \int_0^\infty I_2 e^{-\rho r} r^{l+2} L_{n+1}^{2l+1}(2\rho r) dr$$

onde  $\rho$ , é igual  $Z/na_0$ . Após a substituição de  $I_2$ , encontramos uma integral que pode ser resolvida utilizando uma outra integral obtida por Gegenbauer e Hankel. Obtemos assim uma relação entre uma integral, idêntica à integral envolvida na transformada, e os polinômios de Gegenbauer. Conseqüentemente, a função de estado no espaço do momento pode ser expressa como,

$$\gamma_{nlm}(P, \Theta, \varphi) = N_{nl} \left\{ \frac{\zeta^l}{(\zeta^2+1)^{l+2}} C_{n-l-1}^{l+1} \left( \frac{\zeta^2-1}{\zeta^2+1} \right) \right\} Y_{lm}(\Theta, \varphi),$$

onde,  $C_{r-1}^{v+1}(x)$  são polinômios de Gegenbauer,  $Y_{lm}(\Theta, \varphi)$  são harmônicos esféricos, e  $\zeta$  é igual a  $(na_0/\hbar)P$ .

Para que visualizemos melhor a função, se faz necessário explicitar um pouco os polinômios de Gegenbauer, pois os mesmos não são freqüentes em Química Quântica. Alguns polinômios de Gegenbauer mais simples são dados na tabela a seguir.

$C_{n-l-1}^{l+1}(x)$	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
$n=1$	1			
$n=2$	$2x$	1		
$n=3$	$4x^2-1$	$4x$	1	
$n=4$	$8x^3-4x$	$12x^2-2$	$6x$	1

Polinômios de ordens diferentes podem ser obtidos através da relação de recorrência dos polinômios de Gegenbauer, dada pela seguinte relação.

$$C_r^{\nu}(x) = \frac{2\nu}{r} [x C_{r-1}^{\nu+1}(x) - C_{r-2}^{\nu+1}(x)]$$

Com essas funções podemos obter as distribuições no espaço do momento, no sistema de coordenadas esféricas polares, como é apresentada no texto.

## Apêndice F

### Equação de Schrödinger no espaço do momento

Neste apêndice, vamos obter a equação de Schrödinger no espaço do momento. A equação conhecida no espaço da posição é usualmente expressa como [15]

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r})+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Psi(\mathbf{r})=E\Psi(\mathbf{r}). \quad (4.F1)$$

Antes de prosseguir, é conveniente fazer as seguintes substituições de constantes,

$$a^2=\frac{E2m}{\hbar^2}, \quad (4.F2)$$

e

$$\beta^2=\frac{e^22m}{\hbar^24\pi\epsilon_0}, \quad (4.F3)$$

o que nos permite escrever a equação (4.F1) como

$$(\nabla^2+a^2)\Psi(\mathbf{r})=\beta^2\frac{\Psi(\mathbf{r})}{r}.$$

A seguir, multiplicamos essa equação por  $e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$  e integramos em  $\mathbf{r}$ , obtendo

$$(-k^2+a^2)\Phi(\mathbf{p})=\frac{\beta^2}{\sqrt{h^3}}\int\frac{\Psi(\mathbf{r})}{r}e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}d^3r. \quad (4.F4)$$

Notamos que no segundo membro temos uma integral que pode ser resolvida primeiro substituindo-se a função dependente de  $\mathbf{r}$  pela sua transformada de Fourier no espaço do momento, como

$$\begin{aligned} \frac{\beta^2}{\sqrt{h^3}}\int\frac{\Psi(\mathbf{r})}{r}e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}d^3r &= \frac{\beta^2}{h^3}\int\frac{1}{r}\int\Phi(\mathbf{p}')e^{i\vec{p}'\cdot\vec{r}/\hbar}d^3p'e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}d^3r= \\ &= \frac{\beta^2}{h^3}\int\Phi(\mathbf{p}')\int\frac{e^{-i(\vec{p}\cdot\vec{r}-\vec{p}'\cdot\vec{r})/\hbar}}{r}d^3rd^3p'. \end{aligned}$$

Notando que o produto escalar pode ser escrito na forma

$$(\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{r} = |\vec{p} - \vec{p}'| r \cos \theta$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre os vetores  $\vec{p} - \vec{p}'$  e  $\vec{r}$ , a integral acima pode ser reescrita como,

$$\int \frac{e^{-i(\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{r} / \hbar}}{r} d^3 r = \int \frac{e^{-i|\vec{p} - \vec{p}'| r \cos \theta / \hbar}}{r} d^3 r,$$

onde o elemento de volume no espaço da posição é dado por,

$$d^3 r = r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi.$$

Dessa forma, podemos escrever a integral tripla como,

$$\iiint \frac{e^{-i|\vec{p} - \vec{p}'| r \cos \theta / \hbar}}{r} r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = \iiint e^{-i|\vec{p} - \vec{p}'| r \cos \theta / \hbar} r dr \sin \theta d\theta d\phi.$$

Substituindo,  $-\cos \theta$  por  $x$ , encontramos  $\sin \theta d\theta$  igual a  $dx$ . Conseqüentemente, reduzimos a integral à forma

$$\iiint e^{i|\vec{p} - \vec{p}'| r x / \hbar} r dr dx d\phi.$$

Resolvendo a parte em  $\phi$ , temos,

$$2\pi \iint e^{i|\vec{p} - \vec{p}'| r x / \hbar} r dr dx,$$

fazendo, a seguir, a substituição,

$$-k = \frac{i|\vec{p} - \vec{p}'|}{\hbar}.$$

Vamos, primeiro, fazer a integral em  $r$ , que se resume à definição da função Gama; posteriormente, resolvemos a integral em  $x$ , que consiste em uma integral relativamente simples.

$$2\pi \iint e^{-krx} r dr dx = 2\pi \int \frac{\Gamma(2)}{k^2 x^2} dx = \frac{2\pi}{k^2} \int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{2\pi}{k^2} \frac{1}{x} \Big|_{-1}^1 = \frac{4\pi\hbar^2}{|\vec{p}-\vec{p}'|^2}.$$

Substituindo o resultado dessa integral na equação geral temos,

$$(-k^2+a^2)\Phi(\mathbf{p}) = \frac{\beta^2}{h^3} \int \Phi(\mathbf{p}') \frac{4\pi\hbar^2}{|\vec{p}-\vec{p}'|^2} d^3 p',$$

ou,

$$(-k^2+a^2)\Phi(\mathbf{p}) = \frac{\beta^2}{h\pi} \int \frac{\Phi(\mathbf{p}')}{|\vec{p}-\vec{p}'|^2} d^3 p',$$

essa é a equação do átomo de hidrogênio no espaço do momento, que, como podemos observar, é uma equação integral.

## Apêndice G

### Resolução da equação de Schrödinger no espaço do momento

No Apêndice anterior, obtivemos uma equação cuja resolução foi feita por V. Fock, em 1935 [7, 16 e 17]. Por este motivo, após a publicação desse artigo, a metodologia empregada para resolução da equação ficou conhecida como método de Fock. Como vimos, a equação encontrada para o átomo de hidrogênio no espaço do momento pode ser expressa como,

$$(-k^2 + a^2)\Phi(\mathbf{p}) = \frac{\beta^2}{h\pi} \int \frac{\Phi(\mathbf{p}')}{|\vec{p} - \vec{p}'|^2} d^3 p'.$$

A abordagem usada por Fock é bastante complexa e vamos apenas delinear algumas das etapas da resolução dessa equação. Primeiro, é necessário uma troca de variáveis. Com a utilização de uma hipersfera de quatro dimensões com raio igual a 1, projetou-se assim as coordenadas do momento na extremidade superior da esfera. Desta maneira, obteve-se quatro coordenadas provenientes dos três ângulos existentes na esfera. As definições dessas quatro coordenadas (onde a norma do vetor  $\mathbf{u}$ , é o raio da hipersfera) em função das coordenadas de momento conhecidas em uma base cartesiana são dadas abaixo

$$u_1 = \sin \alpha \sin \vartheta \cos \varphi = \frac{2 p_0 p_x}{p_0^2 + p^2}$$

$$u_2 = \sin \alpha \sin \vartheta \sin \varphi = \frac{2 p_0 p_y}{p_0^2 + p^2}$$

$$u_3 = \sin \alpha \cos \vartheta = \frac{2 p_0 p_z}{p_0^2 + p^2}$$

$$u_4 = \cos \alpha = \frac{p_0^2 - p^2}{p_0^2 + p^2}$$

Substituindo-se essas variáveis na equação integral resulta na equação, abaixo

$$\Phi(\mathbf{u}) = \lambda \int \frac{\Phi(\mathbf{u}')}{|\vec{u} - \vec{u}'|^2} d^3 u'.$$

Após essa mudança de variáveis, o kernel na equação passa a ser um caso particular da função geratriz dos polinômios da Gegenbauer. Uma outra particularidade que a equação adquire com a troca de variáveis é a mudança nas propriedades de simetria. Em função dessas novas características, podemos expandir a solução em uma série de funções harmônicas hiperesféricas, tornando possível, assim, a resolução da integral da equação. Resolvendo a integral, encontramos a solução geral do átomo de hidrogênio nesse novo sistema de variáveis, que é dada por

$$\Phi_{nlm}(\alpha, \vartheta, \varphi) = N_{nl} (\sin \alpha)^l C_{n-l-1}^{l+1}(\cos \alpha) (\sin \vartheta)^m C_{l-m}^{m+\frac{1}{2}}(\cos \vartheta) e^{\pm m\varphi}$$

onde,  $N_{nl}$  é a constante de normalização e  $C_{r-1}^{v+1}(x)$  são polinômios de Gegenbauer. Essa solução é análoga à função encontrada por Pauling e Podolsky com a transformada de Fourier.



## Referências Bibliográficas

- [1] D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry*, University Science Books, 1983, p. 221.
- [2] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 1991, p. 121.
- [3] D. A. McQuarrie e J. D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, 1997, p. 20.
- [4] G. B. Arfken e H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Elsevier, 2005, p. 786.
- [5] Ver ref. 4, p. 957.
- [6] B. Podolsky e L. Pauling, *The Momentum Distribution in Hydrogen-Like Atoms*, *Phys. Rev.*, **34**, 109 (1929).
- [7] V. Fock, *Zür Theorie des Wasserstoffatoms*, *Z. Physik*, **98**, 145 (1935).
- [8] J. R. Lombardi, *Hydrogen Atom in the Momentum Representation*, *Phys. Rev. A*, **22**, 797 (1980).
- [9] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, Dover, 2001, p. 78.
- [10] Ver ref. 1.
- [11] Ver ref. 2.
- [12] E. V. Ivash, *A Momentum Representation Treatment of the Hydrogen Atom Problem*, *Am. J. Phys.*, **40**, 1095 (1972).
- [13] M. R. Spiegel e J. Liu, *Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas*, Bookman, 2004, p. 165.
- [14] Ver ref. 13, p. 164.
- [15] G. B. Arfken e H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Elsevier, 2005,

p. 1006.

- [16] M. Bander e C. Itzykson, *Group Theory and the Hydrogen Atom (I)*, Rev. Mod. Phys., **38**, 330 (1966).

## 5. Átomo de Hélio

### 5.1 Apresentação do problema

O tratamento do átomo de hélio ilustra o sistema mais simples com mais de um elétron; é o primeiro problema sem solução exata abordado no curso de Química Quântica convencional. Muitos foram os esforços para encontrar funções de para o átomo de hélio. A função de estado do átomo do hélio no espaço do momento pode ser determinada fazendo-se a transformada de Fourier de alguma solução obtida no espaço da posição, ou resolvendo-se o problema diretamente no espaço do momento.

Neste capítulo, vamos partir diretamente da equação na representação do momento [1]. Lembramos que a equação conhecida na representação da posição para dois elétrons ligados a um núcleo de carga  $Z$ , em unidades atômicas, é usualmente expressa na forma abaixo.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{Z}{r_1}-\frac{Z}{r_2}+\frac{1}{r_{12}}\right)\Psi(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)=E\Psi(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)$$

No espaço do momento, esta equação, após a devida transformada de Fourier, adquire a seguinte forma,

$$(p_0^2+p_1^2+p_2^2)\Phi(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2)=\pi^{-2}[ZI_1(\Phi)+ZI_2(\Phi)-I_{12}(\Phi)] \quad (5.1)$$

onde a função de estado é formalmente a transformada de Fourier da solução na representação da posição dada por,

$$\Phi(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2)=(2\pi)^{-3}\iint\Psi(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)e^{-i(\vec{p}_1\cdot\vec{r}_1+\vec{p}_2\cdot\vec{r}_2)}d^3r_1d^3r_2$$

e os termos entre os colchetes são dados pelas seguintes integrais,

$$I_1(\Phi)=\int p^{-2}\Phi(\mathbf{p}_1-\mathbf{p},\mathbf{p}_2)d^3p \quad (5.2)$$

$$I_2(\Phi)=\int p^{-2}\Phi(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2-\mathbf{p})d^3p \quad (5.3)$$

$$I_{12}(\Phi) = \int p^{-2} \Phi(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}, \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}) d^3 p. \quad (5.4)$$

Esta equação não pode ser resolvida analiticamente de forma exata, então, para resolvê-la, é necessário utilizar um método aproximado que nos dê a função de estado e a energia o mais próximo possível de seu valor exato.

## 5.2 Método Variacional Iterativo

Primeiro, podemos expressar a equação (5.1) como,

$$T(\mathbf{p})\Phi(\mathbf{p}) = \lambda \int K(\mathbf{p}; \mathbf{p}') \Phi(\mathbf{p}') d^3 p', \quad (5.5)$$

onde  $T(\mathbf{p})$  é agora um operador multiplicativo relacionado à energia cinética do sistema,  $\lambda$  é uma constante contendo a informação da energia do sistema e  $K(\mathbf{p}; \mathbf{p}')$  é o kernel da integral associada à energia potencial do sistema. A abordagem usual de se resolver essa equação é iterativamente, isto é, a partir de uma função inicial,  $\Phi_0(\mathbf{p})$ , constrói-se um conjunto de funções iteradas dadas pela seguinte relação,

$$\Phi_{n+1}(\mathbf{p}) = \frac{1}{T(\mathbf{p})} \int K(\mathbf{p}; \mathbf{p}') \Phi_n(\mathbf{p}') d^3 p', \quad (5.6)$$

que nos permite calcular também os dois conjuntos de integrais abaixo.

$$T_n = \int \Phi_n^*(\mathbf{p}) T(\mathbf{p}) \Phi_n(\mathbf{p}) d^3 p \quad (5.7)$$

$$W_n = \iint \Phi_n^*(\mathbf{p}) K(\mathbf{p}; \mathbf{p}') \Phi_n(\mathbf{p}') d^3 p d^3 p' \quad (5.8)$$

Após o cálculo dessas integrais, chega-se, então, aos parâmetros variacionais,

$$\lambda_n = \frac{T_n}{W_n}$$

e,

$$\lambda_{n+\frac{1}{2}} = \frac{T_n}{W_{n+1}}, \quad (5.9)$$

onde vale a desigualdade,  $\lambda_n \geq \lambda_{n+\frac{1}{2}}$ , como consequência do princípio variacional. Assim, obtemos uma seqüência de valores, e com  $n$  tendendo ao infinito, o valor desse parâmetro tenderá ao  $\lambda$  da equação (5.5).

### 5.3 Solução da equação para o átomo de hélio

Embora o método possa ser empregado para qualquer estado, por simplicidade, vamos utilizá-lo para o estado fundamental do átomo de hélio. Inicialmente, precisamos escolher uma função de ordem zero e, dependendo dessa função, encontraremos soluções específicas. Como ponto de partida, podemos utilizar uma solução obtida desprezando o termo cruzado da equação (5.1), assim como é feito no espaço da posição. Desta forma, utilizando a transformada de Fourier do estado  $1s$ , como foi feito no capítulo anterior, temos uma solução da seguinte forma,

$$\Phi(\mathbf{p}) = A \frac{1}{(p^2 + a^2)^2}. \quad (5.10)$$

No caso do sistema com duas variáveis, temos a seguinte função inicial, onde omitimos a constante de normalização,  $A$ ,

$$\Phi_0(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{1}{(p_1^2 + a^2)^2 (p_2^2 + a^2)^2}.$$

Com esta função, podemos calcular as integrais da equação (5.1), reescrita abaixo,

$$(p_0^2 + p_1^2 + p_2^2) \Phi_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \pi^{-2} [Z I_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) + Z I_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) - I_{12}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)],$$

cujos valores são dados por,

$$I_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{\pi^2}{a(p_1^2 + a^2)(p_2^2 + a^2)^2},$$

$$I_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{\pi^2}{a(p_1^2 + a^2)^2(p_2^2 + a^2)}$$

e

$$I_{12}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \int p^{-2} \frac{1}{[(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p})^2 + a^2]^2 [(\mathbf{p}_2 + \mathbf{p})^2 + a^2]^2} d^3 p .$$

Sem resolver a integral  $I_{12}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ , nós podemos encontrar os seguintes valores para as integrais do método iterativo,

$$W_0 = \frac{\pi^6}{16 a^9} (Z - 5/16)$$

$$T_0 = \frac{\pi^4}{64 a^8} \left( 2 + \frac{p_0^2}{a^2} \right)$$

$$\lambda_0 = \frac{p_0}{\pi^2 \sqrt{(2)}} \frac{1}{(Z - 5/16)}$$

onde,

$$a^2 = p_0^2/2 ,$$

e para o valor de  $Z$  igual a 2, temos  $a$  igual a 1,6875; para a constante de referência,  $p_0$ , temos  $-5,6953$ , portanto, a energia será  $-2,8476$ . Estes são os valores encontrados para uma iteração partindo-se das função hidrogenóide do estado fundamental provenientes da transformada de Fourier. Para iterações de ordens mais elevadas, essa função não nos parece ser a mais apropriada. Entretanto, devido às vantagens encontradas no uso de funções gaussianas no espaço da posição, procurou-se também utilizar funções gaussianas no espaço do momento como função de partida para a resolução da equação integral.

Em 1960, Henderson [2, 3] propôs um procedimento de resolução da equação integral em que se parte de combinações de gaussianas de três formas diferentes. A primeira, em analogia a um sistema de camada fechada, é escrita na forma

$$\Phi^0 = \varphi_{11} . \quad (5.11)$$

Uma segunda função proposta foi obtida em analogia a um sistema de camada aberta e escrita como

$$\Phi^0 = \varphi_{12} + \varphi_{21} , \quad (5.12)$$

e a terceira função como uma combinação do tipo

$$\Phi^0 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 C_{ij} \varphi_{ij} . \quad (5.13)$$

Nessas funções,  $\varphi_{\mu\nu}$  são funções do tipo gaussiana dadas por,

$$\varphi_{\mu\nu} = e^{-\alpha_\mu p_2^2 - \alpha_\nu p_1^2} ,$$

onde  $\alpha_i$  são denominados parâmetros não-lineares da função. Dessa modo, substituindo-se essas funções na equação (5.6), obtém-se uma soma de integrais que podem ser expressas na seguinte forma

$$\rho(\alpha, \beta, \vec{a}, \vec{b}) = \int p^{-2} e^{\alpha(\vec{a} - \vec{p}) - \beta(\vec{b} + \vec{p})} d^3 p ,$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são os parâmetros não-lineares, e os vetores  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  são os vetores do momento dos elétrons. Esta é uma integral conhecida e pode ser resolvida utilizando-se técnicas envolvendo funções de Bessel. Na sua expressão geral, ela se reduz a

$$\rho(\alpha, \beta, \vec{a}, \vec{b}) = 2 \pi^{3/2} (\alpha + \beta)^{-1/2} e^{-\alpha a^2 - \beta b^2} F \left[ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{(\alpha \vec{a} - \beta \vec{b})^2}{(\alpha + \beta)} \right] ,$$

onde,  $F(x)$  é em uma função hipergeométrica, que se relaciona à integral acima através da relação

$$F \left[ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{(\alpha \vec{a} - \beta \vec{b})^2}{(\alpha + \beta)} \right] = \frac{1}{2} \pi^{-3/2} (\alpha + \beta)^{1/2} \int p^{-2} e^{-\alpha p^2 + 2\alpha \vec{p} \cdot \vec{a} - \beta p^2 - 2\beta \vec{p} \cdot \vec{b}} d^3 p .$$

Utilizando-se essas relações no cálculo das somas de integrais encontradas no termo de energia potencial, obtemos as seguintes relações,

$$I_1(\varphi_{\mu\nu}) = 2\pi^{3/2} \alpha_\mu^{-1/2} F\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \alpha_\mu p_1^2\right) \varphi_{\mu\nu},$$

$$I_2(\varphi_{\mu\nu}) = 2\pi^{3/2} \alpha_\nu^{-1/2} F\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \alpha_\nu p_2^2\right) \varphi_{\mu\nu}$$

e

$$I_{12}(\varphi_{\mu\nu}) = 2\pi^{3/2} (\alpha_\mu + \alpha_\nu)^{-1/2} F\left[\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{(\alpha_\mu \vec{p}_1 - \alpha_\nu \vec{p}_2)^2}{(\alpha_\mu + \alpha_\nu)}\right] \varphi_{\mu\nu},$$

onde,

$$F(a, b, z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+v)}{\Gamma(b+v)v!} z^v.$$

e  $\Gamma(x)$  é a função gama que é dada por [4, 5 e 6]

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt, \quad x > 0 \quad (5.14)$$

Aplicando a técnica de integração por partes nessa definição encontramos a seguinte relação de recorrência,

$$\Gamma(x) = (x-1)\Gamma(x-1),$$

ou,

$$\Gamma(x+1) = (x)\Gamma(x). \quad (5.15)$$

Essa relação de recorrência nos permite fazer diversas substituições e chegar na relação

$$\Gamma(x) = (x-1)(x-2)(x-3)\dots\Gamma(1).$$

A função gama em  $x$  igual a 1 é facilmente calculada pela relação (5.14), e pode ser escrita como,



$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-t} dt = 1 .$$

Conseqüentemente, a função gama pode ser expressa factorialmente pela seguinte relação

$$\Gamma(x) = (x-1)! .$$

Além do tratamento da função gama com números naturais, é possível abordarmos a função com valores de  $x$  racionais. Por exemplo, podemos calcular o valor da função em  $x$  igual a  $\frac{1}{2}$  utilizando definição (5.14), e encontramos a seguinte relação,

$$\Gamma(\frac{1}{2}) = \int_0^{\infty} t^{-1/2} e^{-t} dt = \sqrt{\pi} .$$

Desta forma, com as relações (5.14) e (5.15) podemos encontrar o valor da função gama para todo valor de  $x$ , exceto para os valores de 0 e inteiros negativos, pois a função gama é indeterminada nestes pontos.

Assim, a primeira função gaussiana iterada pode ser escrita como

$$\phi_{\mu\nu}^1 = (p_0^2 + p_1^2 + p_2^2)^{-1} [Z I_1(\phi_{\mu\nu}) + Z I_2(\phi_{\mu\nu}) - I_{12}(\phi_{\mu\nu})] .$$

Conseqüentemente, a primeira função iterada pode ser condensada na seguinte relação,

$$\Phi^1 = \sum_{\gamma} C_{\gamma} \phi_{\gamma}^1 , \tag{5.16}$$

onde  $\gamma$  é a combinação  $(\mu, \nu)$  e  $C_{\gamma}$  são os coeficientes da combinação linear das funções gaussianas.

Portanto, com este tratamento é possível calcular não somente  $E_0$ , mas também  $E_{1/2}$  do parâmetro de iteração  $\lambda_{1/2}$ , através de métodos numéricos, obtendo deste modo um valor mais próximo do valor experimental de referência, dado por 2,9037 a.u. Essa abordagem fornece melhores resultados do que os obtidos com a função hidrogenóide. Na tabela a seguir estão reunidos valores de energia para as várias aproximações usadas.

$\Phi^0$	$E_0$	$E_{1/2}$	$E_0 - E_{\text{exp}}$	$E_{1/2} - E_{\text{exp}}$
(5.7)	2,8476			
(5.8)	2,3010	2,5995	0,6027	0,3042
(5.9)	2,5566	2,7815	0,3471	0,1222
(5.10)	2,8511	2,8915	0,0526	0,0122

Esses dados nos mostram que esse é um caminho viável para abordar este sistema e outros com mais de dois elétrons. Isso se deve ao fato de as propriedades das funções gaussianas nos propiciarem formas mais simples de manipulação matemática e, conseqüentemente, chegar a funções que nos forneçam valores mais próximos dos valores “exatos” procurados.

### Referências Bibliográficas

- [1] R. McWeeny e C. A. Coulson, *The computation of wave functions in momentum space. I. The helium atom*, Proc. Phys. Soc., London, **62A** , 509 (1949).
- [2] M. G. Henderson, *tese de doutorado*, “*A Helium Wave Function in Momentum Space*”, University of Texas, Austin, 1960.
- [3] M. G. Henderson, *Helium Wave Function in Momentum Space*, Phys. Rev., **120**, 150 (1960).
- [4] D. A. McQuarrie, *Mathematical Methods for Scientists and Engineers*, University Science Books, p.115.
- [5] G. B. Arfken e H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Elsevier, 2005, p.499.
- [6] M. R. Spiegel e J. Liu, *Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas*, Bookman, 2004, p.177.

## 6. Íon Molécula de Hidrogênio ( $H_2^+$ )

Por sua simplicidade, o íon molécula de hidrogênio foi a primeira espécie molecular estudada na história da Mecânica Quântica. Em 1927, após o desenvolvimento da aproximação de Born-Oppenheimer, Burrau mostrou que a equação de Schrödinger para esse íon, na representação da posição, podia ser resolvida exatamente utilizando coordenadas elípticas confocais [1]. Porém, este tratamento só foi possível de ser feito para esta espécie, não sendo viável sua aplicação em sistemas mais complexos. Desse modo, a seguir explorou-se o uso de combinações lineares de orbitais atômicos e, já na década de 1950, chegou-se às metodologias auto-consistentes para sistemas complexos.

Existem dois caminhos distintos para se encontrar a solução no espaço do momento. Como nos demais sistemas estudados, um deles seria fazer a transformada de Fourier das soluções conhecidas no espaço da posição. Desta forma, basta escolher uma função conhecida, e encontrar uma forma de resolver a integral da transformada. A outra maneira de resolver o problema seria encontrar a equação de Schrödinger no espaço do momento e procurar uma maneira de resolvê-la.

Aqui, vamos nos concentrar na equação no espaço do momento discutindo a sua obtenção e, conseqüentemente, a maneira de resolvê-la utilizando a mesma metodologia empregada no átomo de hélio, apresentada no capítulo anterior.

### 6.1 A equação de Schrödinger no espaço do momento

Fazendo-se a separação entre os movimentos dos núcleos e o movimento do elétron, permitida pela aproximação de Born-Oppenheimer, podemos abordar o problema eletrônico alinhando os dois prótons ao longo do eixo  $z$ , de tal forma que fiquem posicionados um em  $R$  e o outro em  $-R$ , ou seja, o centro da molécula é fixado na origem do eixo de coordenadas. Desta maneira, podemos escrever o operador hamiltoniano, em unidades atômicas, como

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} - \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}|},$$

onde  $\vec{r}$  é o vetor da posição do elétron e  $\vec{R}$  é o vetor da posição dos núcleos.

Aplicando o mesmo procedimento utilizado nos demais sistemas na transformação da equação de Schrödinger com o hamiltoniano acima, chegamos à equação no espaço do momento apresentada abaixo,

$$(p_0^2 + p^2)\Phi(\mathbf{p}) = \frac{2Z}{\pi^2} \int \frac{\cos(\vec{p} - \vec{p}' \cdot \vec{R})}{|\vec{p} - \vec{p}'|^2} \Phi(\mathbf{p}') d^3 p' \quad (6.1)$$

onde  $p_0^2$  é igual  $2E$ .

## 6.2 A função de estado

Para encontrar a solução da equação (6.1), vamos utilizar o método variacional iterativo, da mesma forma como foi empregado no capítulo anterior. As dificuldades, apresentadas pela solução exata no espaço da posição, no espaço do momento são ainda maiores.

Antes de resolvermos a equação (6.1), precisamos propor uma função de partida. Como função de partida podemos utilizar uma combinação de funções atômicas, expressas como [2]

$$\Phi^0(\mathbf{p}) = 2 \cos(\vec{p} \cdot \vec{R}) \Phi_1(\mathbf{p}), \quad (6.2)$$

onde  $\Phi_1(\mathbf{p})$  é uma função do tipo hidrogenóide.

Empregando-se o método variacional iterativo e partindo-se da função (6.2), obtemos a primeira função iterada dada pela seguinte relação,

$$\Phi^1(\mathbf{p}) = \frac{1}{p_0^2 + p^2} [I_s(\mathbf{p}) + I_p(\mathbf{p})], \quad (6.3)$$

onde,

$$I_s(\mathbf{p}) = 2\cos(\vec{p} \cdot \vec{R}) \int \frac{\Phi_1(\vec{p}')}{|\vec{p} - \vec{p}'|^2} d^3 p'$$

e,

$$I_p(\mathbf{p}) = 2\text{Re}(e^{i\vec{p} \cdot \vec{R}}) \int \frac{\Phi_1(\vec{p}')}{|\vec{p} - \vec{p}'|^2} e^{-2i\vec{p}' \cdot \vec{R}} d^3 p'.$$

Sendo  $\Phi_1(\mathbf{p})$  uma função hidrogenóide, o termo predominante de (6.3) é dado por,

$$\frac{2\pi^2}{Z'} \cos(\vec{p} \cdot \vec{R}) \frac{[(p_0)_1^2 + p^2]}{(p_0^2 + p^2)} \Phi_1(\mathbf{p}).$$

Substituindo-se a função hidrogenóide do estado fundamental, este termo predominante pode ser expresso como,

$$\frac{2\pi^2}{Z'} \cos(\vec{p} \cdot \vec{R}) \frac{1}{(p^2 + a^2)(p^2 + b^2)},$$

onde a constante  $a$  é  $Z'$  e  $b$  é igual  $p_0$ . Comparando-se com a função inicial (6.2), encontramos uma função apresentada como

$$\Phi_1' = \frac{1}{(p^2 + a^2)(p^2 + b^2)}, \quad (6.4)$$

no lugar da hidrogenóide  $\Phi_1(\mathbf{p})$ . A função  $\Phi_1'(\mathbf{p})$  não é mais complicada que  $\Phi_1(\mathbf{p})$ , portanto, será adotada como a primeira aproximação inicial por conveniências físicas.

### 6.3 Correções

Utilizando a função de partida (6.4) prosseguimos com o método variacional iterativo. A relação da função iterada (6.3) nos fornece duas correções apresentadas pelos termos  $I_s(\mathbf{p})$  e  $I_p(\mathbf{p})$ . O primeiro termo é independente dos ângulos entre o vetor do momento do elétron e da posição dos núcleos e, desta forma, a correção apresentada por este termo é denominada de correção esféricamente simétrica. Após substituirmos a função (6.4) em (6.3), podemos resolver  $I_s(\mathbf{p})$  utilizando o cálculo de resíduos. Sua resolução nos leva à seguinte solução,

$$I_s(\mathbf{p}) = 2 \cos(\vec{p} \cdot \vec{R}) \frac{2\pi^2}{(a^2 - b^2)p} \tan^{-1} \left[ \frac{(a-b)p}{ab + p^2} \right].$$

Expandindo-se  $\tan^{-1}(x)$  em uma série de Taylor, obtemos um valor de 99,7% do valor total da função no primeiro termo da expansão. Conseqüentemente, podemos fazer esta aproximação e expressar o resultado da seguinte forma.

$$I_s(\mathbf{p}) = \cos(\vec{p} \cdot \vec{R}) \frac{4\pi^2}{(a+b)(ab + p^2)}$$

A segunda correção, dada pelo termo  $I_p(\mathbf{p})$ , é dependente dos ângulos entre os vetores das posições núcleos e do momento do elétron. Desta forma, podemos denominá-la como correção polarizada. Ela pode ser expressa pela seguinte relação,

$$I_p(\mathbf{p}) = 2 \operatorname{Re}(e^{i\vec{p} \cdot \vec{R}}) I(\mathbf{p}),$$

onde  $I(\mathbf{p})$  é dado pela integral abaixo,

$$I(\mathbf{p}) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{e^{-2ip'R(\sin\theta\sin\theta'\cos\phi' + \cos\theta\cos\theta')}}{(p^2 + p'^2 - 2pp'\cos\theta')(p'^2 + a^2)(p'^2 + b^2)} p'^2 dp' \sin\theta' d\theta' d\phi'$$

onde  $R$  e  $\theta$  são as coordenadas das posições dos núcleos, e as coordenadas  $p'$ ,  $\phi'$  e  $\theta'$  são as coordenadas do momento do elétron.

A parte da integral dependente de  $\phi'$  consiste na integral de Sommerfeld, e pode ser expressa pela relação,

$$\int_0^{2\pi} e^{-2ip'R \sin \theta \sin \theta' \cos \phi'} d\theta' = 2\pi J_0(2p'R \sin \theta \sin \theta'),$$

onde  $J_n(x)$  é uma função de Bessel de ordem  $n$ .

Após a substituição da parte em  $\theta'$  na integral, encontramos uma integral conhecida na física-matemática, e sua solução é dada pela resolução de Gegenbauer utilizando funções de Bessel. Substituindo-se a solução de Gegenbauer na integral,  $I(\mathbf{p})$  pode ser expressa como,

$$I(\mathbf{p}) = 4\pi \int_0^\infty \left( \frac{\pi}{p'R} \right)^{1/2} \frac{[A \cos(\vec{p} \cdot \vec{R}) - B \sin(\vec{p} \cdot \vec{R})] p'^2 dp'}{(p^2 + p'^2)(p'^2 + a^2)(p'^2 + b^2)}$$

onde

$$A = \sum_{n=0,2,4,\dots}^{\infty} (-1)^{n/2} \mu_n P_n(\cos \theta) - J_{n+1/2}(2p'R)$$

e,

$$B = \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} (-1)^{(n+1)/2} \mu_n P_n(\cos \theta) - J_{n+1/2}(2p'R).$$

Nessas séries, as funções  $P_n(x)$  são polinômios de Legendre de ordem  $n$ . Deste modo, podemos substituir as expansões na integral e resolver analiticamente termo a termo, encontrando a solução da integral. Porém, essa resolução não é viável neste contexto dado o grande número de integrais envolvidas.

O exposto acima mostra a dificuldade de se encontrar uma solução mais exata do problema no espaço do momento. No entanto, como mencionado no começo do capítulo, poderíamos utilizar as soluções encontradas na representação da posição, e fazer a transformada de Fourier para o espaço do momento. Porém, este caminho não nos traria



grandes avanços, pois, as funções exatas são obtidas apenas para esta espécie e para sistemas mais complexos as soluções obtidas são aproximadas.

No entanto, poderíamos utilizar outros métodos para resolver a equação integral no espaço do momento. Na literatura, encontramos alguns trabalhos realizados por T. Koga em colaboração com outros pesquisadores. Nestes trabalhos, aplicaram outros métodos na resolução da equação de Schrödinger. No primeiro desses trabalhos, utilizaram o método de Fock passando a equação de Schrödinger para um sistema de coordenadas hiperesféricas, o que permitiu expandir o kernel da equação em funções harmônicas hiperesféricas. Com a nova forma da equação, aplicaram o método variacional iterativo utilizando como função de partida a hidrogenóide do estado 1s. Prosseguindo, repetiram o mesmo tratamento usando como função de partida uma combinação de funções hidrogenóides, ou seja, fazendo uma aproximação *LCAO* (*Linear Combination Atomic Orbitals*) [3]. Desta modo, calcularam também em trabalhos seguintes a segunda e terceira função iterada [4].

Após, resolverem a equação com o método variacional iterativo, trataram a resolução da equação com métodos não-variacionais. Deste modo, calcularam valores de energia para 22 estados eletrônicos, que comparados aos valores da literatura oferecem uma precisão na sexta casa decimal [5-10].

Um outro modo de abordar o problema seria utilizar outras formas de funções de partida. Porém, para discutir este tratamento seria necessário tratarmos de métodos numéricos que poderiam tirar o foco do nosso trabalho. Por este motivo, nos limitamos em fazer um tratamento que ilustra as dificuldades de encontrarmos, analiticamente, as soluções no espaço do momento para esta espécie.

## Referências Bibliográficas

- [1] Ø. Burrau, *Berechnung des Energiewertes des Wasserstoff Molekel-Ions ( $H_2^+$ ) im Normalzustand*", *Naturwissenschaften* **15**,16 (1927).
- [2] R. McWeeny, *The computation of wave functions in momentum space. II. The hydrogen molecule ion*. *Proc. Phys. Soc., London*, **62A**, 519 (1949).
- [3] T. Koga, *One-electron diatomics in momentum space I. Implication of first iterated solutions for the ground state*, *J. Chem. Phys*, **83**, 2328 (1985).
- [4] T. Koga e R. Kawa-ai, *One-electron diatomics in momentum space II. Second and third iterated LCAO solutions*, *J. Chem. Phys*, **84**, 5651 (1986).
- [5] T. Koga e T. Matsushashi, *One-electron diatomics in momentum space III. Nonvariational method for single-center expansion*, *J. Chem. Phys*, **87**, 1677 (1987).
- [6] T. Koga, Y. Yamamoto e T. Matsushashi, *One-electron diatomics in momentum space IV. Floating single-center expansion*, *J. Chem. Phys*, **88**, 6675 (1988).
- [7] T. Koga e T. Matsushashi, *One-electron diatomics in momentum space V. Nonvariational LCAO approach*, *J. Chem. Phys*, **89**, 983 (1988).
- [8] T. Koga e T. Ougihara, *One-electron diatomics in momentum space VI. Nonvariational approach to excited states*, *J. Chem. Phys*, **91**, 1092 (1989).
- [9] M. M. Madsen and J. M. Peek, *Eigenparameters for the Lowest Twenty electronic states of the hydrogen molecule-ion*, *At. Data*, **2**, 171 (1971).
- [10] H. E. Montgomery, Jr., *One-electron Wave functions. Accurate expectation values*, *Chem. Phys. Lett.*, **50**, 445 (1977).

## 7. Molécula de Hidrogênio (H<sub>2</sub>)

Nos capítulos anteriores, tratamos os modelos do átomo de hélio e do íon-molécula de hidrogênio. Prosseguindo com a discussão, vamos apresentar neste capítulo o modelo da molécula de hidrogênio, H<sub>2</sub>. Embora, seja uma espécie relativamente simples, a molécula de hidrogênio ilustra as primeiras dificuldades encontradas em sistemas moleculares mais complexos.

As soluções no espaço do momento para esta espécie, assim como para os outros sistemas, podem ser encontradas fazendo-se a transformada de Fourier das soluções no espaço da posição. No entanto, não existe uma metodologia que nos permita obter soluções exatas no espaço da posição. As soluções conhecidas são aproximações das soluções exatas. Por este motivo, vamos abordar a equação de Schrödinger diretamente no espaço do momento.

Fazendo-se a separação dos movimentos nucleares e eletrônicos da molécula de hidrogênio, podemos expressar o operador hamiltoniano (em unidades atômicas) como [1],

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_a|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 + \vec{R}_b|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_a|} - \frac{1}{|\vec{r}_2 + \vec{R}_b|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},$$

onde 1 e 2 são os índices de coordenadas de cada um dos elétrons, e  $a$  e  $b$  são os índices de coordenadas de cada núcleo.

Transformando a equação de Schrödinger do hamiltoniano acima para o espaço do momento, encontramos a seguinte equação [2],

$$(p_0^2 + p_1^2 + p_2^2) \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{1}{\pi^2} (2ZI_1 - I_2), \quad (7.1)$$

onde,

$$I_1 = \int \frac{\cos(\overrightarrow{p_1 - p_1'} \cdot \mathbf{R})}{|p_1 - p_1'|^2} \Phi(\mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2) d^3 p_1' + \int \frac{\cos(\overrightarrow{p_2 - p_2'} \cdot \mathbf{R})}{|p_2 - p_2'|^2} \Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2') d^3 p_2'$$

e

$$I_2 = \int p^{-2} \Phi(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}, \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}) d^3 p .$$

Para resolver a equação (7.1), podemos utilizar o mesmo método variacional iterativo empregado nos sistemas do átomo de hélio e da molécula  $H_2^+$ . Nesse procedimento, precisamos propor uma função inicial para encontrar as soluções iteradas. A primeira aproximação poderia ser feita utilizando-se o produto de dois orbitais moleculares do tipo

$$\phi^0(\mathbf{p}) = (e^{i\vec{p}\cdot\vec{R}} + e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}}) \phi_1(\mathbf{p}) ,$$

o que nos leva a escrever a função inicial na seguinte forma,

$$\Phi^0(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = 2 \phi_1(\mathbf{p}_1) \phi_1(\mathbf{p}_2) \cos(\overrightarrow{\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2} \cdot \vec{R}) .$$

Com essa função inicial, encontramos a primeira função iterada expressa pela relação abaixo,

$$\begin{aligned} \Phi^1(\mathbf{p}) = & \frac{1}{p_0^2 + p_1^2 + p_2^2} \{ [I_s(\phi_1(\mathbf{p}_1)) \phi_1(\mathbf{p}_2) + I_p(\phi_1(\mathbf{p}_1)) \phi_1(\mathbf{p}_2)] \} \\ & + \frac{1}{p_0^2 + p_1^2 + p_2^2} \{ [I_s \phi_1(\mathbf{p}_2)(\phi_1(\mathbf{p}_1)) + I_p(\phi_1(\mathbf{p}_2)) \phi_1(\mathbf{p}_1)] - I_{12} \} , \end{aligned}$$

onde os termos  $I_s(\phi_i(\mathbf{p}_i))$  e  $I_p(\phi_i(\mathbf{p}_i))$  são definidos como correções esféricas e polarizadas, respectivamente, e  $I_{12}$  é o termo de interação entre os dois elétrons. A obtenção dessas correções apresenta as mesmas dificuldades encontradas na resolução da equação para o íon-molécula de hidrogênio, e o termo  $I_{12}$  possui a mesma dificuldade apresentada na resolução da equação para o átomo de hélio. Por esses motivos, vamos prosseguir o nosso tratamento utilizando outra metodologia.

Entre as diversas metodologias para a descrição da estrutura eletrônica de moléculas utilizadas no espaço da posição, encontramos a aproximação de Hartree-Fock. Nesta aproximação, a chamada de Hartree-Fock é uma equação integro-diferencial que para sistema de  $N$  elétrons e  $A$  núcleos, pode ser expressa como [3,4],

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2}-\varepsilon_i\right)u_i(\vec{r})-\sum_{a=1}^A\frac{Z_a}{|\vec{r}-\vec{R}_a|}u_i(\vec{r})+\int\sum_{j=1}^N\frac{u_j^*(\vec{r}')u_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}u_i(\vec{r})d\vec{r}'$$

$$-\int\sum_{j=1}^N\frac{u_j^*(\vec{r}')u_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}u_j(\vec{r})d\vec{r}'=0$$

onde  $u_i(\vec{r})$  é uma função orbital molecular e  $\varepsilon_i$  é o valor de energia orbital associado à função orbital  $u_i(\vec{r})$ . Fazendo-se a transformada de Fourier dessa equação, encontramos uma equação matematicamente distinta, que pode ser expressa como [5]

$$\left(\frac{p^2}{2}-\varepsilon_i\right)\phi_i(\vec{p})=\frac{1}{2\pi^2}\frac{F(\vec{p})}{p^2}\otimes\phi_i(\vec{p})-\frac{1}{2\pi^2}\sum_{j=1}^N\frac{W_{ij}^*(\vec{p})}{p^2}\otimes\phi_i(\vec{p})+\frac{1}{2\pi^2}\sum_{j=1}^N\frac{W_{ij}^*(\vec{p})}{p^2}\otimes\phi_j(\vec{p}),$$

onde  $\phi_i(\vec{p})$  é a função orbital molecular no espaço do momento,  $F(\vec{p})$  é a transformada de Fourier dos operadores coulombianos entre os elétrons e os núcleos,  $\sum_{a=1}^A\frac{Z_a}{|\vec{r}-\vec{R}_a|}$ , e o termo

$W_{ij}^*(\vec{p})$  é dado pela seguinte relação,

$$W_{ij}^*(\vec{p})=\phi_j^*(\vec{p})\otimes\phi_i(\vec{p}).$$

O símbolo  $\otimes$  é utilizado para representar o que denominamos em matemática como convolução. Essa notação é bastante conveniente no contexto de transformadas integrais. Uma convolução de duas funções é definida pela seguinte integral [6]

$$\phi_j^*(\vec{p})\otimes\phi_i(\vec{p})\equiv\int\phi_i(\vec{p}')\phi_j^*(\vec{p}'-\vec{p})d\vec{p}'.$$

A equação de Hartree-Fock, no espaço do momento, nos apresenta algumas vantagens em relação ao espaço da posição. Uma das vantagens apresentadas pela equação no espaço do momento é a sua natureza matemática. Podemos resolver a equação de Hartree-Fock numericamente, desta forma não precisamos expandir a função em uma base particular. Nesse tratamento, podemos observar que os operadores não apresentam singularidades nas posições dos núcleos e sim na origem, conseqüentemente, a função de estado passa a ser independente do sistema de coordenadas apropriado para a geometria da molécula. Além

dessas vantagens, o tratamento da equação nos leva a técnicas de transformada de Fourier e cálculos numéricos de convoluções, pois essas técnicas matemáticas que não são convencionais dentro da Química Quântica.

Uma outra vantagem encontrada seria a natureza física das soluções, pois ela nos permite compreender melhor a estrutura dinâmica da molécula. Como veremos no próximo capítulo, algumas propriedades eletrônicas como as distribuições de probabilidades do momento podem ser verificadas experimentalmente.

Além da aproximação de Hartree-Fock, podemos encontrar na literatura cálculos numéricos no espaço do momento com interação de configuração, MC-SCF (Multi-Configuration Self-Consistent Field), com dupla excitação do estado  $\sigma_g$  para o estado  $\sigma_u$ . A tabela abaixo mostra resultados dos cálculos numéricos Hartree-Fock e MC-SCF da energia e da geometria de equilíbrio [7].

	$E$ (hartree)	$R_e$ ( $a_0$ )
SCF (Hartree-Fock)	1,1343	1,3834
	(1,1332)*	(1,3917)
CI (MC-SCF)	1,1529	1,4160
	(1,1519)†	(1,4306)
Exato‡	1,1746	1,4022

\* Os valores entre parênteses foram encontrados analiticamente no espaço da posição;

† Os valores CI, entre parênteses, foram encontrados na referência [8];

‡ Os valores exatos foram encontrados na referência [8].

Embora, os resultados no espaço do momento sejam melhores que os resultados obtidos analiticamente com uma base relativamente grande [8], o método numérico utilizado não é possível de ser aplicado em moléculas mais complexas. No entanto, cálculos mais recentes no espaço da posição, utilizando bases maiores, nos fornecem valores mais próximos dos valores exatos [9].

## Referências Bibliográficas

- [1] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 1991, p. 392.
- [2] R. McWeeny, *The computation of wave functions in momentum space. II. The hydrogen molecule ion*. Proc. Phys. Soc., London, **62A**, 519 (1949).
- [3] A. Szabo e Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, Dover, 1996, p.114.
- [4] N. H. Morgon e K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Livraria de Física, 2007, p. 16.
- [5] J. Navaza e G. Tosoucaris, *Molecular Wave Functions in Momentum Space*, Phys. Rev. A, **24**, 683 (1981).
- [6] G. B. Arfken e H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Elsevier, 2005, p.951.
- [7] G. Berthier, M. Defranceschi, J. Navaza, M. Suard e G. Tsoucaris, *Direct momentum-space calculations for molecules*, Theochem, **21**, 343 (1985).
- [8] G. Das e A. Wahl, *Extended Hartree-Fock Wavefunctions: Optimized Valence Configurations for  $H_2$  and  $Li_2$ , Optimized Double Configurations for  $F_2$* , J. Chem. Phys., **44**, 87 (1966).
- [9] K. Peterson, D. Woon e T. Dunning, *Benchmark Calculations with Correlated Molecular Wave Functions. IV. The Classical Barrier Height of the  $H+H_2 \rightarrow H_2 +H$  Reaction*, J. Chem. Phys., **100**, 7410 (1994).

## **8. Observações experimentais das distribuições do momento**

Em geral, quando estudamos Química Quântica, discutimos os resultados experimentais dados pelas variações de energias do sistema, assim como a forma de encontrá-los utilizando os autovalores da equação de Schrödinger. São ainda abordados os postulados da Mecânica Quântica e o significado físico das distribuições de probabilidades, obtidas através das funções de estado. Dificilmente nos questionamos como essas propriedades, descritas pelas distribuições, poderiam ser medidas. Aqui destacamos que as variações de energias não são as únicas propriedades que podem ser medidas diretamente, mas que podemos medir também as distribuições de probabilidades de momento. Experimentalmente, as medidas feitas de distâncias são da ordem do tamanho de um átomo, enquanto que as medidas do momento devem ser da mesma ordem do momento eletrônico. Na busca de informações sobre a dinâmica da estrutura eletrônica, as distribuições de momento se apresentam mais convenientes do que as distribuições da posição.

Neste capítulo, vamos procurar contextualizar fisicamente nosso trabalho descrevendo de forma sucinta dois métodos de medida de distribuições de probabilidades do momento. O primeiro, é o tratamento do Perfil Compton, um método realizado com medidas de espalhamento de raio-X; o segundo, é a técnica de Espectroscopia de Coincidência Eletrônica, desenvolvida a partir de espalhamento de feixes eletrônicos.

### **8.1 O Espalhamento Compton**

No estudo de colisões entre raios-X com elétrons, podemos observar um aumento na frequência da radiação espalhada em relação à radiação incidente. Essa variação de frequência é uma consequência da troca de energia e de momento entre a radiação e o elétron. Classicamente, isso não ocorreria, sendo explicado apenas por teorias da Física Moderna [1]. Esse fenômeno foi descoberto por Compton 1923, e desta forma o fenômeno foi denominado como espalhamento de Compton.



Considerando uma determinada radiação espalhada, proveniente da colisão de uma radiação incidente com um elétron em repouso, podemos obter a relação abaixo utilizando as equações relativísticas de conservação de energia e momento,

$$\Delta \lambda = 2 \lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (8.1)$$

onde  $\Delta \lambda$  é a diferença de comprimento de onda das radiações espalhada e incidente, e  $\lambda_c$  é dado por  $h/mc$ , e denominado como comprimento de onda de Compton do elétron, e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento. A relação (8.1) é derivada de uma situação na qual o elétron em repouso, no entanto, considerando que de fato o elétron está em movimento, o que iremos observar é um alargamento da linha da radiação espalhada, resultando assim numa banda de espalhamento. Na literatura, o contorno dessa banda é denominado de perfil de Compton [2, 3]. O perfil de Compton é descrito pela seguinte equação, derivada da Mecânica Quântica,

$$J(q) = \frac{1}{2} \int_{|q|}^{\infty} \frac{I(p)}{p} dp$$

onde  $q$ , denominado comprimento de onda reduzido, pode ser expresso como,

$$q = mc \frac{\Delta \lambda - [2 h \sin^2 \theta / 2] / mc}{2 \lambda_0 \sin \theta / 2},$$

$I(p)$  é a distribuição radial da função do momento. Através da expressão de  $J(q)$  podemos obter informações experimentais da distribuição do momento.

Neste tratamento, podemos observar que o perfil de Compton está intimamente ligado à “qualidade” da função de estado do sistema, ou seja, comparando-se os resultados experimentais com os resultados teóricos obtemos informações que nos permitem julgar a qualidade da função de onda. Esta comparação de resultados é de grande importância em estudos de metais e sólidos cristalinos [3]. Podemos ainda fazer outra observação, o perfil de Compton é bastante sensível aos elétrons fracamente ligados [4], como elétrons “livres” em metais e elétrons de valência. Com informações sobre as energias desses elétrons e suas

respectivas distribuições, temos uma compreensão melhor do que venha a ser a ligação química, assunto este de grande interesse na química. Sobre esse assunto em particular, uma abordagem um pouco mais detalhada pode ser encontrada pelas revisões feitas nos trabalhos de Cooper [3] e Epstein [4].

## 8.2 Espectroscopia de coincidência eletrônica

Além do Perfil de Compton, utilizado para se medir distribuições de probabilidades eletrônicas, temos outra técnica que nos permite medir distribuições de momento, denominada Espectroscopia de Coincidência Eletrônica. Esta técnica é utilizada para se obter informações acerca da estrutura dinâmica de átomos e moléculas. Nesta seção, vamos tratar sucintamente dos fundamentos utilizados na técnica, e falar de algumas aplicações juntamente com o modo de como são relacionadas com os trabalhos teóricos.

A espectroscopia de coincidência eletrônica consiste, simplesmente, em medir diretamente as distribuições de momento e energias utilizando uma reação denominada ( $e, 2e$ ). Esta reação ocorre com um elétron incidente de energia  $E_0$ , e momento  $p_0$ , colidindo com um elétron de uma molécula ou de um átomo de  $N$  elétrons, cujo estado seja  $\Psi_0^N$ , e gera desta forma um íon no estado  $\Psi_F^{N-1}$  e 2 elétrons livres de energias e momentos,  $E_A, p_A$  e  $E_B, p_B$ . Estes dois elétrons são emitidos em duas direções distintas, formando um ângulo com a direção de incidência de  $(\theta_A, \phi_A)$  e  $(\theta_B, \phi_B)$  [5,6]. Nesse momento, não é possível distinguir os dois elétrons, por este motivo o experimento é denominado como Espectroscopia de Coincidência Eletrônica.

Por conservação de energia e momento, encontramos uma energia ionização dada pela seguinte relação,

$$\varepsilon_q = E_0 - E_A - E_B,$$

e o momento resultante ( $q$ ) do íon é dado por,

$$q = p_0 - p_A - p_B.$$

Em energias de incidência e espalhamento altas, podemos aproximar os elétrons espalhados e incidentes na condição de partícula livre. Além disso, podemos dizer que o momento do elétron ligado, antes da colisão é igual à  $-q$ . Desta forma, conhecendo as energias e momentos dos elétrons incidentes e espalhados, conhecemos diretamente a energia e o momento do elétron ligado.

Experimentalmente, utiliza-se um acelerador de partículas para gerar um feixe eletrônico com uma determinada energia, e colide-se esse feixe eletrônico contra uma amostra. Em uma determinada direção,  $(\theta_i, \phi_i)$ , são posicionados dois detectores que registram a taxa de elétrons espalhados nessa direção, com uma faixa energia selecionada em um intervalo de nanosegundos, garantindo assim que foram gerados na mesma colisão.

Teoricamente, a taxa de elétrons espalhados em uma direção é dada pela seção de choque diferencial. A seção de choque total para esta situação é definida por,

$$\sigma = C \int |\Phi(\mathbf{p})|^2 d\Omega$$

onde  $C$  é constante em um dado arranjo experimental. Conseqüentemente, a seção de choque diferencial é dada por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = C |\Phi(\mathbf{p})|^2.$$

Desta forma, é possível medir experimentalmente a distribuição de momento para o elétron em um determinado estado. Assim, podemos calcular a distribuição de probabilidade por algum método específico de Química Quântica e comparar com o resultado experimental, validando dessa forma a metodologia teórica utilizada.

Na literatura, podemos encontrar diversos trabalhos, tanto experimentais como teóricos, abordando vários sistemas diferentes. Embora nosso objetivo não seja rever todos esses trabalhos, vamos nos ater aqui à distribuição de momento no átomo de hidrogênio [7,8].

A função de onda associada ao estado 1s do hidrogênio, encontrada no capítulo 4, pode ser expressa em unidades atômicas como,

$$\Phi_{1s}(\mathbf{p}) = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{(1+p^2)^2},$$

e a distribuição de momento para este estado é dada pela seguinte relação,

$$|\Phi_{1s}(\mathbf{p})|^2 = \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{(1+p^2)^4}.$$

Em um arranjo experimental simétrico não-coplanar, isto é, com o ângulo  $\theta_A (= \theta_B)$  fixado e variando o ângulo  $\phi_i$ , a uma dada energia, a seção de choque diferencial pode ser expressa como,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = C |\Phi(\mathbf{p})|^2,$$

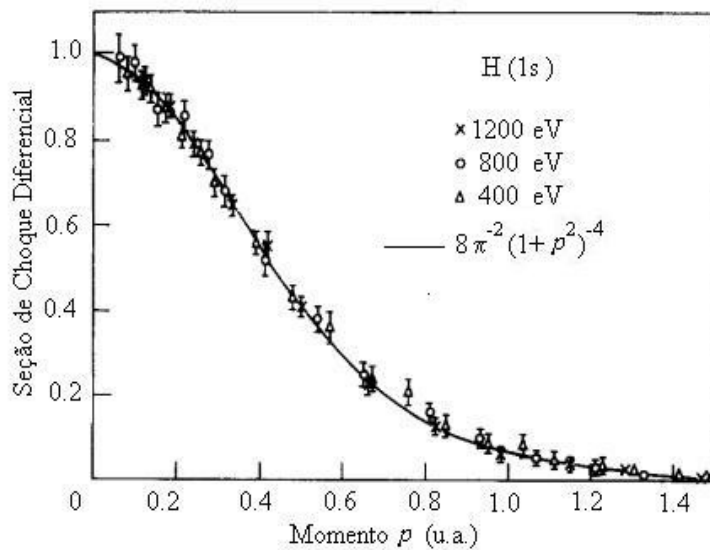
e a coordenada de momento para esta condição é dada por,

$$p = [(\sqrt{2} p_A - p_0)^2 + 2 p_A^2 \sin^2(\phi/2)]^{1/2}.$$

Dessa forma, a seção de choque diferencial para o hidrogênio pode ser expressa como,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{(1+p^2)^4}.$$

Medindo-se esta seção de choque, obtém-se o gráfico que se segue, que reflete com grande precisão a concordância entre as medidas experimentais e os resultados previstos teoricamente.



Além do átomo de hidrogênio, podemos encontrar na literatura resultados para outros átomos como de He e Kr, por exemplo [5,9]. Foi possível fazer um tratamento de moléculas, associando os dados experimentais de distribuições de momento com as funções de estado, aproximadas por combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals). Este tratamento foi aplicado à molécula de hidrogênio,  $H_2$ , assim como de  $N_2$ , etino ou acetileno ( $C_2H_2$ ), e fluoreto de hidrogênio, HF [6].

Além do tratamento de átomos e moléculas foi possível também estudar teoricamente sólidos, discutindo desta forma dados de sólidos amorfos e estruturas cristalinas, como SiC e Si, assim como discutir as propriedades de momento em estruturas metálicas, como alumínio [10,11].

Com o desenvolvimento e implementação computacional de novas metodologias teóricas para a descrição da estrutura eletrônica, cálculos para moléculas como a água, amônia, metano,  $H_2S$  e HF, utilizando metodologias mais elaboradas como MRSD-CI e DFT (B3LYP e B3PW91) foram também publicados na literatura acadêmica [12].

## Referências Bibliográficas

- [1] L. La Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, Ediciones Científicas Universitarias, 1991, p. 20.
- [2] F. R. Ornellas, *dissertação de mestrado*, “Sobre o perfil de Compton do Átomo de Hélio”, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976.
- [3] M. Cooper, *Compton Scattering and Electron Momentum Distributions*, *Adv. Phys.*, **20**, 453 (1971).
- [4] I. R. Epstein, *Compton Scattering and the Chemistry of Momentum Space*, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 145 (1973).
- [5] E. Weigold, *Electron Coincidence Spectroscopy – An Introduction to Momentum Space Chemistry*, Apresentado na “Australian conference on Atomic Molecular Structure and Reactions”, 1982.
- [6] I. E. McCarthy e E. Weigold, *Observing the Moving of Electrons in Atoms and Molecules*, *Contemp. Phys.*, **24**, 163 (1983).
- [7] B. Lohmann e E. Weigold, *Direct Measurement of the Electron Momentum Probability in Atomic Hydrogen*, *Phys. Lett.*, **86 A**, 139 (1981).
- [8] I. E. McCarthy e E. Weigold, *A real “thought” experiment for the hydrogen atom*, *Am. J. Phys.*, **51**, 152 (1983).
- [9] E. Weigold, S. T. Hood, L. E. McCarthy e P. J. O. Teubner, *The (e, 2e) Reaction in Molecules Momentum Space Wave Function of H<sub>2</sub>*, *Phys. Lett.*, **44 A**, 531 (1973).
- [10] M. Vos, A. S. Kheifets, V. A. Sashin e E. Weigold, *Influence of Electron Diffraction on measured Energy-Resolved Momentum Densities in Single-Crystalline Silicon*, *J. Phys. Chem. Sol.*, **64**, 2507 (2003).

- [11] M. Vos e I. E. McCarthy, *Observing Electron Motion in Solids*, Rev. Mod. Phys., **67**, 713 (1995).
- [12] C. E. Brion, G. Cooper, Y. Zheng, I. V. Litvinyuk e I. E. McCarthy, *Imagining of Orbital Electron Densities by Electron*, Chem. Phys., **270**, 13 (2001).

## Considerações Finais

Neste trabalho, começamos discutindo o modelo da partícula na caixa e as dificuldades encontradas para se obter suas soluções no espaço do momento. Embora, não tenha sido possível obter as soluções diretamente no espaço do momento, discutimos as soluções obtidas pela transformada de Fourier, assim como as suas respectivas distribuições de probabilidades.

Resolvemos exatamente a equação do oscilador harmônico no espaço do momento, evidenciando as semelhanças matemáticas do problema nas duas representações. Tratamos também as distribuições de probabilidades do momento e analisamos as relações de incertezas de posição e momento. Desta forma, ilustramos que uma determinada representação não é mais fundamental na obtenção das soluções de um sistema.

Apresentamos um relato sucinto do modelo do átomo de hidrogênio no espaço do momento como na literatura. Infelizmente, a resolução detalhada da equação não pode ser feita partindo-se de conceitos matemáticos pré-adquiridos em cursos convencionais oferecidos aos alunos de química. A resolução da equação faz uso de métodos matemáticos avançados, e um detalhamento maior dessa solução poderia comprometer nosso foco inicial do trabalho de apresentar os vários modelos no espaço do momento. Porém, conseguimos discutir as soluções conhecidas, além de examinar um outro sistema de coordenadas, o que nos permitiu uma visão do modelo em outros contextos matemáticos.

No tratamento do átomo de Hélio, partindo das soluções do átomo de hidrogênio no espaço do momento, observamos que existem grandes dificuldades para encontrar soluções mais próximas das soluções exatas. No entanto, assim como no espaço da posição, as funções gaussianas nos apresentam vantagens operacionais, que nos viabilizam encontrar soluções mais próximas das soluções exatas.



No íon-molécula de hidrogênio, utilizando funções de hidrogênio no sistema de coordenadas esféricas polares como soluções de partida, encontramos também grandes dificuldades de resolução analítica. No entanto, é possível tratar o problema partindo-se do sistema de coordenadas hipersféricas utilizando métodos numéricos para resolução.

Após a discussão da espécie íon-molécula de hidrogênio, tratamos a molécula de hidrogênio. Nesse tratamento, foi possível falar sobre a metodologia Hartree-Fock no espaço do momento. A familiaridade do químico com esta aproximação, no espaço da posição, nos mostra a relevância desse tratamento na formação teórica do estudante de Química.

Com o tratamento dos modelos abordados, além do contato com técnicas matemáticas não vivenciadas anteriormente, foi possível também ter uma compreensão mais clara e mais profunda da Mecânica Quântica. Desta forma, mudando a nossa visão sobre outros contextos da Química que levam em consideração apenas a forma mais restrita da Mecânica Quântica, sendo esta a representação da posição.

Finalizando, gostaríamos de apresentar algumas sugestões como extensões deste trabalho. Poderíamos abordar os modelos estudados utilizando outras representações, ou fazer um tratamento avançado dos métodos matemáticos aplicado nas resoluções dos modelos. Outra alternativa, seria fazer um estudo mais generalizado, focalizado no conceito de representações. Abordando, deste modo, um formalismo ainda maior da linguagem matemática da Mecânica Quântica. Um outro trabalho alternativo, como extensão deste trabalho, seria estender o tratamento no espaço do momento para outras moléculas, realizando uma discussão com enfoque não apenas para o lado conceitual dos modelos, mas também abrangendo os métodos de cálculo eletrônico da Química Quântica. Além destas sugestões, poderíamos estender a nossa discussão para outros tipos de potenciais unidimensionais, como poços e barreiras, abordando desta forma outras metodologias físico-matemáticas. Bastante interessante do ponto de vista químico seria examinar também a natureza da ligação química poderia ser descrita para alguns sistemas simples.

## Súmula Curricular

### Dados pessoais

*Nome:* Willian Hermoso  
*Local de Nascimento:* Diadema - SP  
*Data de nascimento:* 20 de abril de 1983  
*e-mail:* whermoso@iq.usp.br

### Formação Acadêmica

#### *Ensino Médio*

E. E. Antonieta Borges Alves  
Diadema, SP  
Início: fevereiro 1998 - Conclusão: dezembro 2000.

#### *Graduação*

Centro Universitário Fundação Santo André  
Santo André, SP  
Início: março 2001 – Conclusão: dezembro de 2004.  
Licenciatura Plena em Química

#### *Pós-Graduação*

Instituto de Química - Universidade de São Paulo  
São Paulo, SP  
Mestrado em Química, Físico-Química  
Início: março de 2005.

### Bolsa de estudo recebida

Bolsa de Mestrado, CNPq, início: março de 2005 - término: fevereiro de 2007.

### Artigos completos publicados em periódicos

HERMOSO, W. ; ORNELLAS, F. R. . Predicting new molecular species of potencial interest to atmospheric chemistry: The isomers HSI and HIS.. Chemical Physics Letters, v. 459, p. 77-81, 2008.

### Resumos em Congressos

HERMOSO, W. ; ORNELLAS, F. R. . The Isomers HSI and HIS: A Theoretical Investigation of New Species.. In: 31a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. Resumo, 2008.

HERMOSO, W. ; ORNELLAS, F. R. . The particle in the box in the momentum representation.. In: XIV Simpósio de Química Teórica, 2007, Poços de Caldas. Resumos, 2007.