Dedução da equação de Schrödinger a uma dimensão e problema de partícula numa caixa

Vimos como modelo de Bohr falha na previsão de átomos polielectrónicos e como foi comprovado experimentalmente o comportamento ondulatório de um feixe de electrões acelerados, exibindo padrão de interferência; fenómeno que corresponde a sobreposição construtiva e destrutiva de ondas. Entretanto Heisenberg estabelece que é impossível conhecer com precisão em simultâneo a posição e a quantidade de momento (p=mv) de uma partícula em movimento. Deste modo apenas podemos falar de probabilidade de encontrar o electrão em determinada posição.

Schrödinger (1926) abandona uma descrição tipo planetária do modelo atómico assumindo esta natureza dual (onda-partícula)do electrão cuja posição não pode ser determinada exactamente, tendo apenas significado físico falar-se de probabilidade, associada a um comportamento ondulatório.

Toma como ponto de partida a equação de onda clássica a partir da qual irá deduzir a expressão que descreva matematicamente uma partícula de massa *m* em movimento de forma a obter a energia.

Assim, pelas leis de Maxwell surge como definição de função de onda Ψ(x) a função que obedece à seguinte condição:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k.\Psi(x)$$

eq. 1

É importante perceber que o termo $\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}$ representa a segunda derivada de Ψ(x) em ordem à variável x. Uma alternativa é representar por Ψ(x)'', notação que não será adoptada de forma a que o aluno facilmente encontre paralelismo com o conteúdo dos livros de texto aconselhados.

O que nos diz a equação (1) è que se derivarmos 2 vezes a função Ψ(x), obtemos novamente a mesma função multiplicada por uma constante *K* cujo valor é dado por $(2\pi/\lambda)^2$.

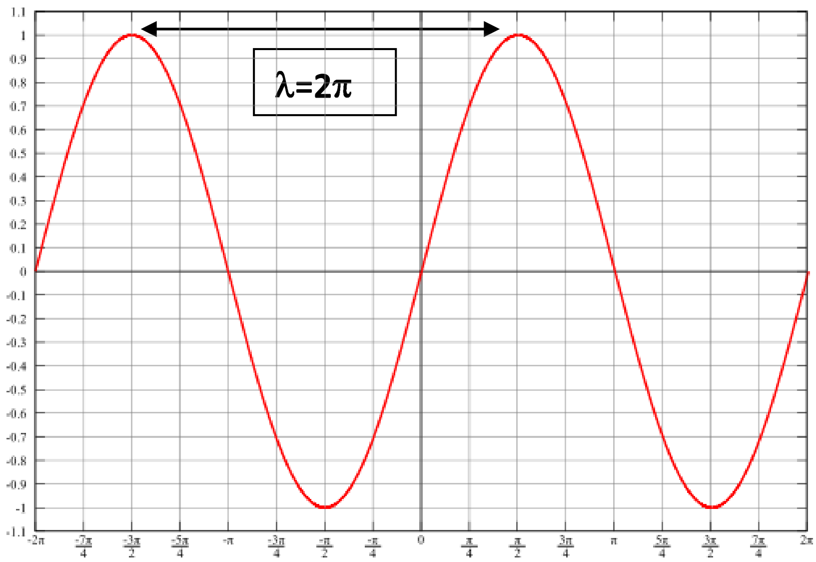
Testemos então para a função seno que sabemos ser ondulatória.

1º derivada de senx=cosx

2ª derivada de senx =derivada de cosx= -senx.

Realmente obtemos a função senx novamente multiplicada por -1. Isto significa que k=1. Vejamos se assim é:

A representação gráfica da função seno dá origem a uma onda sinusoidal de período 2π, valor que coprrespondo não seu comprimento de onda.



Ao substituirmos λ por 2π na expressão de *k* vem igual a 1, tal como esperado confirmando que a função sen*x* obedece à equação geral de ondas quando escrita a 1 dimensão. Se, por exemplo, tivéssemos a função $\Psi(x)=a.x^3$, o valor da segunda derivada ($6.a.x^2$) não reproduz novamente a função inicial, pelo que não se trata de uma equação matemática que descreva um comportamento ondulatório.

Então Schrödinger toma a equação geral com *k* substituído:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right).^2\Psi(x) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}.\Psi(x)$$

E substituí λ pela equação proposta por De Broglie ($\lambda=h/(mv)$)obtendo:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}=-\frac{4\pi^2m^2v^2}{h^2}.\Psi(x)=-\frac{4\pi^2m.mv^2}{h^2}.\Psi(x)=-\frac{4\pi^2m.2.Ec}{h^2}.\Psi(x)=$$
$$=-\frac{8\pi^2m.(E_{total}-E_{pot})}{h^2}.\Psi(x)$$

se representarmos a energia potencial por V a equação virá:

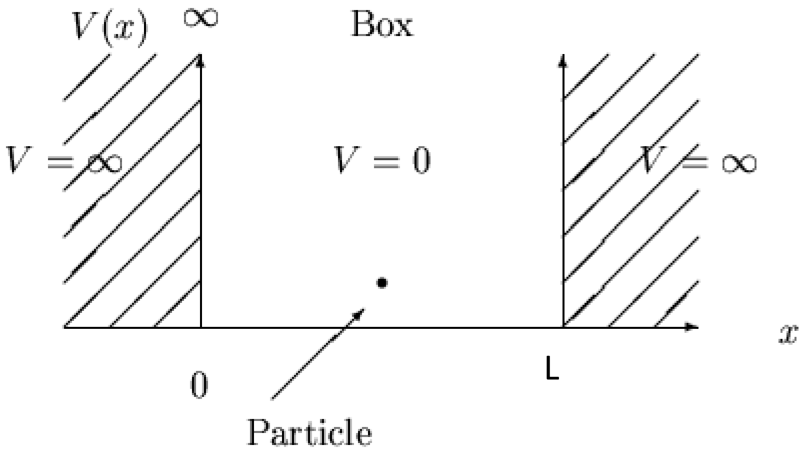
$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}=-\frac{8\pi^2m.(E_{total}-V)}{h^2}.\Psi(x)$$

eq. 2

A equação 2 designa-se por **equação de Schrödinger a 1 dimensão**. Assim, a resolução da equação de Schrödinger dá uma função de onda que descreve o comportamento de uma partícula de massa m a mover-se num campo de potencial, V, e a respectiva energia. O quadrado da funçaõ de onda $\Psi(x)^2$ traduz a probabilidade de encontrar a partícula no ponto x.

Esta equação não é propriamente adequada para descrever o electrão numa órbita circular , situação para a qual serão necessárias outras coordenadas, mas pode ser aplicada o movimento de uma partícula de massa m ao longo do eixo dos xx.

Suponhamos então partícula a mover-se a uma dimensão em movimento livre, isto é, isenta de interacções tendo apenas energia cinética e cuja condição é ela existir entre 2 paredes de potencial infinito. A probabilidade de se encontrar a partícula fora da caixa é zero.



A função de onda que descreve esta partícula tem que obedecer a alguns requisitos:

-**ser contínua**: como $0 \leq x \leq L$ e $\Psi(x)$ é zero fora daqueles dois limites, se a função é contínua quer dizer que o seu valor em 0 e em L também é zero. Daqui resultam as designadas condições fronteira: $\Psi(0)=0$ e $\Psi(L)=0$. Isto significa que a função de onda qualquer que ela seja anula-se nos extremos da caixa.

- **ser finita**: se o quadrado da função de onda dá a probabilidade d ela existir dentro da caixa, a soma do quadrado ao longo de todas a posições entre 0 e L tem que dar 1, pelo que a função não pode ser infinita em nenhum ponto.

- **ser unívoca**: a probabilidade de encontrar a partícula em determinado ponto não pode ter dois valores em simultâneo.

Suponhamos então uma função geral do tipo:

$\Psi(x)= A.sen(kx) + B.cos(kx)$ eq. 3

As condições fronteira onbrigam a que esta função seja zero quando x=0 e quando x=L, isto é, $\Psi(0)=0$ e $\Psi(L)=0$.

Se substituirmos para as duas condições teremos, quando x=0

Ψ(0)=0 e Ψ(0)= A.sen(k.0) + B.cos (k.0) = 0 +B = B

Então, para que Ψ(0)seja 0 , B tem que ser zero (B=0).

A outra condição fronteira é que Ψ(L)=0. Substituindo na equação 3 mas sabendo já que B=0, ficará:

Ψ(L)= A.sen(k.L) esta função será zero se A=0 que não nos interessa ou não teremos qq função de onda, ou

sen(kL)=0 o que só é verdade se kL=nπ e por isso, k= nπ /L.

Então chega-se a uma equação de forma geral:

$$\Psi(x) = A.sen(\frac{n\pi}{L}x)$$

eq. 4

Se subsituirmos esta equação (4) na equção (2) teremos :

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 m.(E_{total} - 0)}{h^2}.\Psi(x) = -\frac{8\pi^2 m.E}{h^2}.Asen(\frac{n\pi}{L}x)$$

eq.5

$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2}$ =segunda derivada da função Ψ(x), sendo Ψ(x) dada por A.sen(nπ/L.x).

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = (A.sen(\frac{n\pi}{L}.x))'' = (A.\frac{n\pi}{L}.\cos(\frac{n\pi}{L}.x))' = -A(\frac{n\pi}{L})^2.sen(\frac{n\pi}{L}.x)$$

eq.6

Se igualarmos as equações (5) e (6) obtemos:

$$-A(\frac{n\pi}{L})^2.sen(\frac{n\pi}{L}.x) = -\frac{8\pi^2 m.E}{h^2}.Asen(\frac{n\pi}{L}x)$$

$$\cancel{-}\cancel{A}(\frac{n\pi}{L})^2.\cancel{sen(\frac{n\pi}{L}.x)} = \cancel{-}\frac{8\pi^2 m.E}{h^2}\cancel{.Asen(\frac{n\pi}{L}x)}$$ donde:

$$\frac{n^2\pi^2}{L^2} = \frac{8\pi^2 m.E}{h^2}$$ vindo:

$$E = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

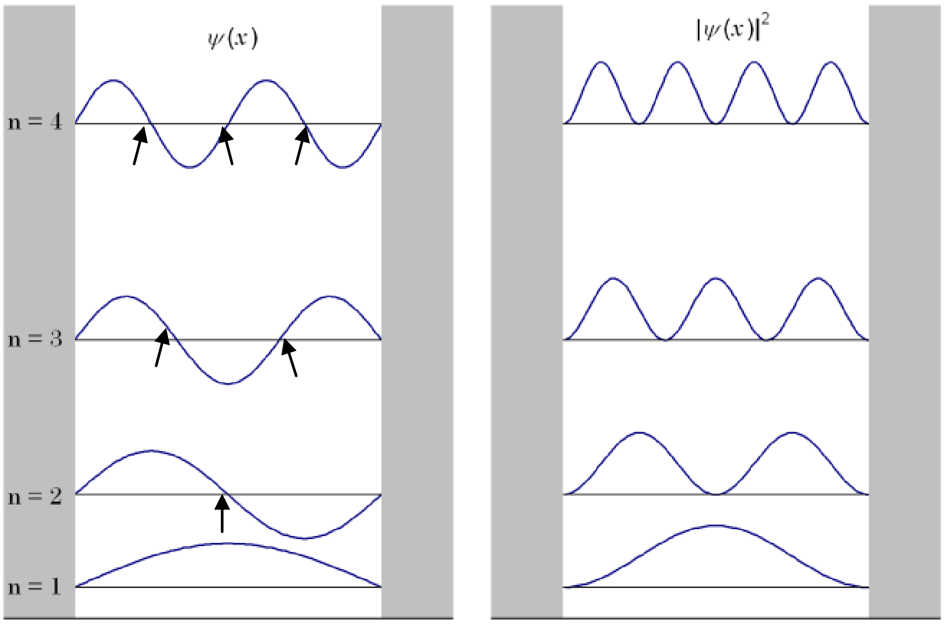
Com n=1,2,3,…..

Equação que nos diz que a energia de uma partícula confinada entre 2 pontos não varia continuamente mas apresenta valores discretos de energia: para n=1 , $h^2/8mL^2$, para n=2 $h^2/2mL^2$ etc. O facto de não poder ter energia zero significa que partícula nunca permanecerá em repouso dentro da caixa. A função diz-nos ainda que a probabilidade d encontrar a partícula na caixa não é igual em qualquer ponto sendo, p.ex, máxima no 1º nível quando x=1/2L.

Esta equação é ainda importante por mostra de forma matemática como surge o primeiro número quântico, n.

A figura seguinte mostra as primeiras 4 funções de onda e os respectivos valores ao quadrado. Note como o afastamento entre níveis aumenta com n, ao contrário do que acontecia no átomo de hidrogénio.

Os pontos para os quais se verifica que Ψ(x)=0, isto é, os pontos onde a função de onda passa de positiva a negativa (assinalados com seta na figura seguinte), designam-se por **nodos**, sendo importante perceber que um aumento de número de nodos está associado a um aumento de energia.



$\psi(x)$
$|\psi(x)|^2$
n = 4
n = 3
n = 2
n = 1