

Aula 8

A equação de Schrödinger



A equação de Schrödinger

Na primeira parte do curso, introduzimos a dualidade onda-partícula.

Usando as relações de Planck e de De Broglie, conseguimos explicar experimentos tais como:

- corpo negro
- efeito fotoelétrico
- efeito Compton
- átomo de Bohr
- etc....

Para analisar situações mais complexas precisamos de uma teoria mais elaborada:

- por exemplo, o postulado de de Broglie não diz como é a onda que representa uma partícula cujo momento não é constante.
- também não diz como se propaga essa onda.

A equação fundamental da teoria quântica, foi introduzida em 1926 por Schrödinger.

- essa equação, não pode ser demonstrada: ela é um dos postulados ou axiomas da teoria.
- para determinar se a equação de Schrödinger representa o comportamento dos sistemas quânticos, devemos comparar as previsões da equação com os experimentos.

Vamos postular que a função de onda $\Psi(x, t)$ de uma partícula de massa m , movendo-se em **uma dimensão** sob a influência de um potencial $V(x, t)$, obedece a **equação de Schrödinger**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

- x = coordenada espacial.
- t = coordenada temporal.
- $\Psi(x, t)$ = função de onda da partícula considerada. Depende de x e t .
- $V(x, t)$ = função de energia potencial onde se encontra imersa a partícula considerada. Por exemplo, potencial elétrico de um núcleo, potencial elétrico de várias cargas, potencial molecular de Lennard-Jones, etc...
- i = número imaginário = $(-1)^{1/2}$
- A equação de Schrödinger é uma equação diferencial de segunda ordem em derivadas parciais que permite obter a função de onda.

Breve interlúdio matemático: Números Complexos

Um número complexo qualquer pode ser representado por:

$$z = x + i y$$

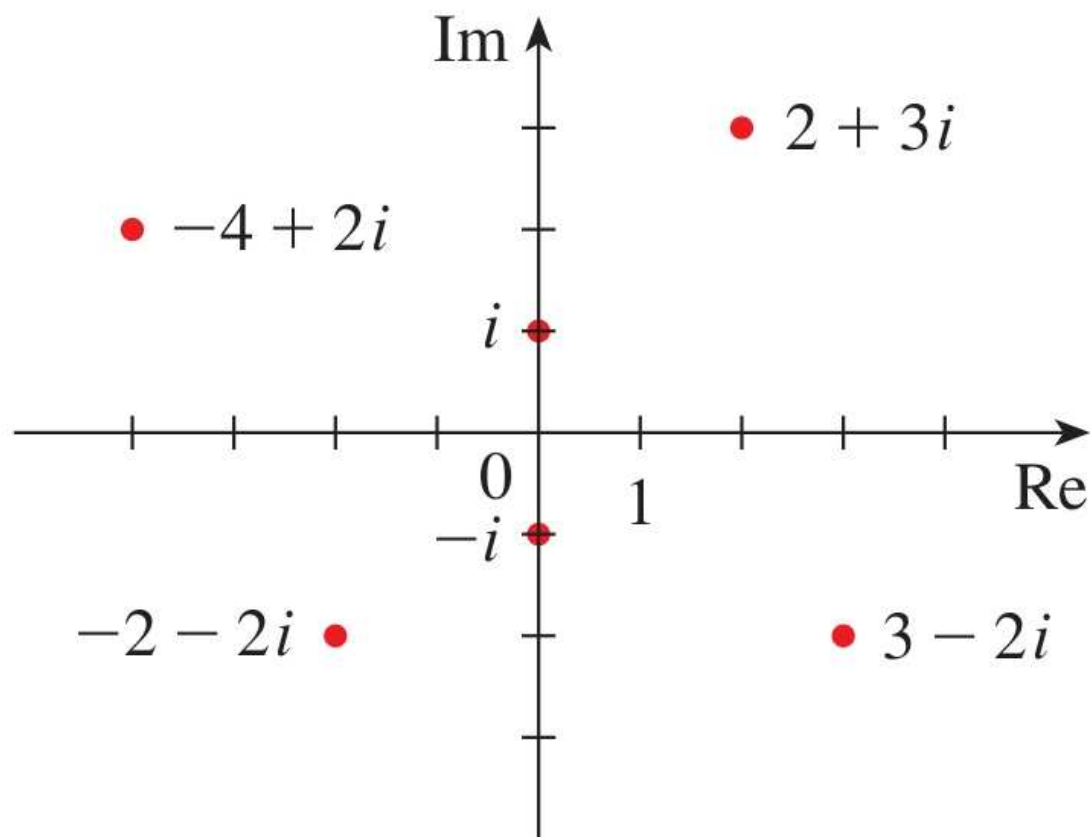
onde x e y são números reais:

x é a **parte real** de z : $x = \operatorname{Re}(z)$

y é a **parte imaginária** de z : $y = \operatorname{Im}(z)$

O símbolo i possui a seguinte propriedade: $i^2 = -1$

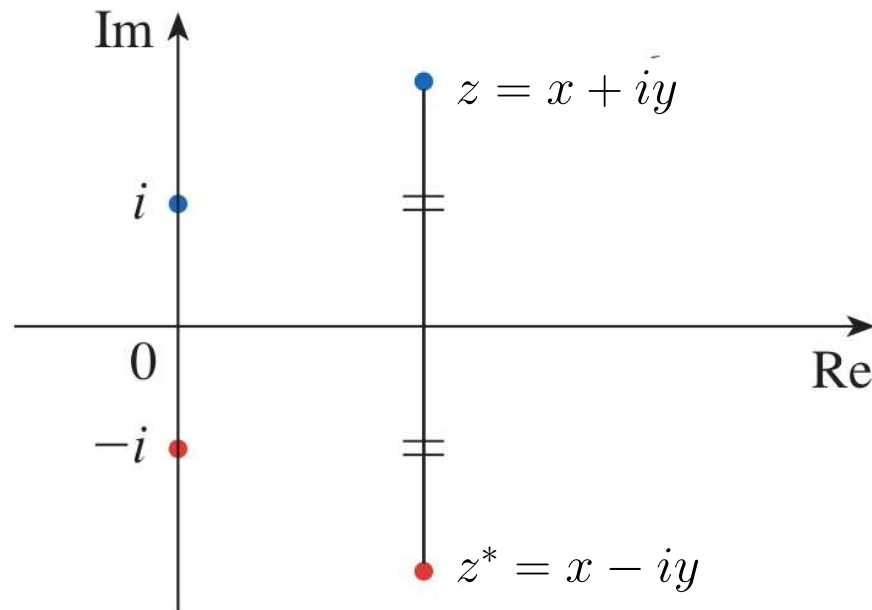
Números complexos podem ser representados no plano de Argand, onde os eixos horizontal e vertical representam os eixos real e imaginário, respectivamente:



O complexo conjugado de um número complexo $z=x+iy$ é definido por:

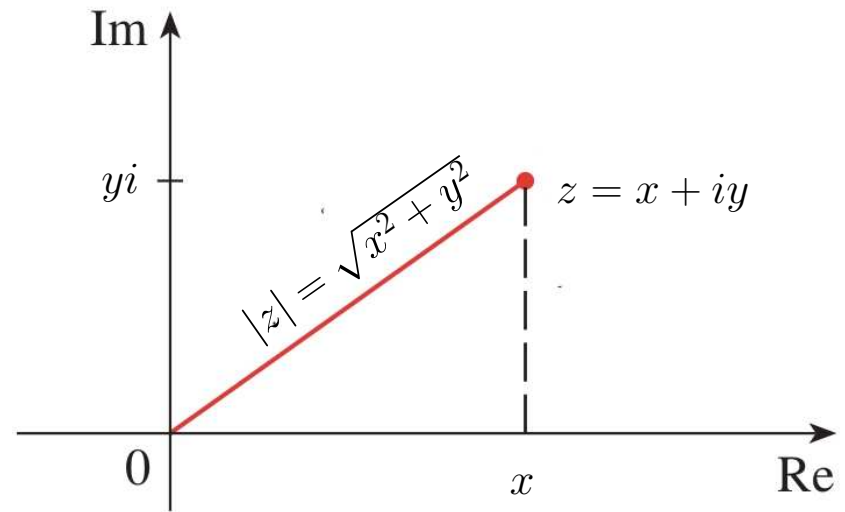
$$z^*=(x+yi)^* = x-yi$$

z^* é a reflexão de z em relação ao eixo real no plano de Argand.



O módulo ou valor absoluto, $|z|$, de um número complexo z é a distância do ponto z até a origem no plano de Argand:

$$|z| = (x^2 + y^2)^{1/2}$$



Observa-se que:

$$zz^* = (x + iy)(x - iy) = x^2 + y^2$$

Portanto:

$$zz^* = |z|^2$$

Forma polar:

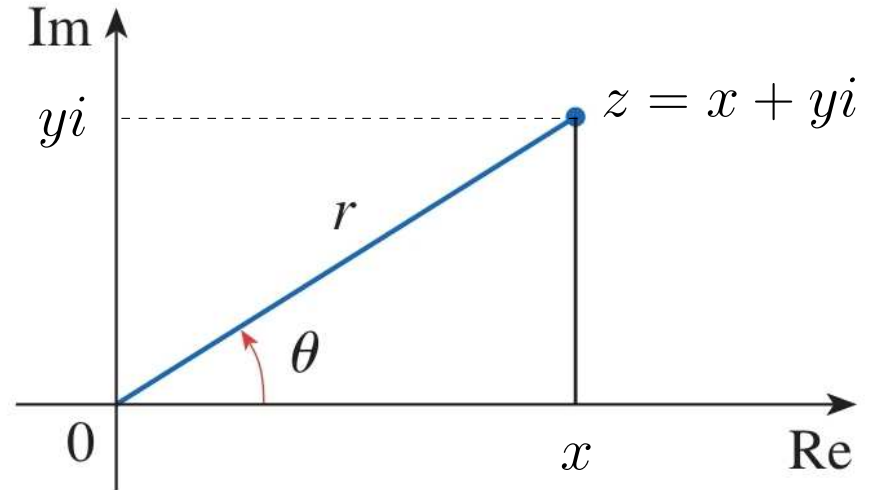
De acordo com a figura, podemos representar um número complexo $z=x+iy$ usando:

$$x = r \cos\theta \quad y=r \sin\theta$$

Portanto, temos:

$$z = r (\cos\theta + i \sin\theta)$$

onde $r = (x^2 + y^2)^{1/2} = |z|$ é o módulo de z , e θ é o argumento de z .



Fórmula de Euler:

Para a função real de variável real $f(x)=e^x$, a sua série de Taylor em torno do ponto $x_0 = 0$ é dada por

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Vamos assumir que a expansão acima também se aplica a uma função de variável complexa; logo:

$$e^z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} = 1 + z + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} + \dots$$

Para o caso particular em que $z=iy$, temos:

$$e^{iy} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(iy)^n}{n!} = 1 + (iy) + \frac{(iy)^2}{2!} + \frac{(iy)^3}{3!} + \dots$$

Na expressão anterior podemos usar:

$$i^2 = -1, \quad i^3 = i^2 i = -i, \quad i^4 = 1, \quad i^5 = i, \dots$$

Logo, temos

$$\begin{aligned} e^{iy} &= 1 + iy - \frac{y^2}{2!} - i\frac{y^3}{3!} + \frac{y^4}{4!} + i\frac{y^5}{5!} \dots \\ &= \left(1 - \frac{y^2}{2!} + \frac{y^4}{4!} - \dots\right) + i \left(y - \frac{y^3}{3!} + \frac{y^5}{5!} \dots\right) \end{aligned}$$

Na expressão anterior, identificamos o primeiro termo entre parênteses como sendo a série de Taylor de $\cos(y)$ e o segundo como $\sin(y)$. Portanto,

$$e^{iy} = \cos(y) + i \sin(y)$$

que é a expressão conhecida como **fórmula de Euler**.

Propriedades da equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger apresenta algumas propriedades importantes:

Propriedade 1: É uma equação linear em $\psi(x,t)$:

Sejam $\psi_1(x,t)$ e $\psi_2(x,t)$ duas soluções diferentes da equação para uma dada energia potencial V .

Logo:

$$\psi(x,t) = C_1 \psi_1(x,t) + C_2 \psi_2(x,t)$$

também é uma solução da equação de Schrödinger para quaisquer constantes C_1 e C_2 .

A linearidade da equação de Schrödinger garante que podemos obter interferências construtivas e destrutivas ao somarmos duas ondas.

Propriedade 2: para uma onda senoidal, a equação de Schrödinger é consistente com a relação:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V$$

onde:

- E é a energia total da partícula,
- $p^2/(2m)$ é a energia cinética da partícula,
- V é a energia potencial da mesma.

Demonstração: consideremos uma onda senoidal:

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= Ae^{i(kx - \omega t)} \\ &= A[\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t)]\end{aligned}$$

onde A é uma constante.

Usando a função de onda senoidal:

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &= Ae^{i(kx-\omega t)} \\ &= A[\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t)]\end{aligned}$$

calculamos as duas derivadas presentes na equação de Schrödinger:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega A e^{i(kx-\omega t)} = -i\omega \Psi$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = (ik)^2 A e^{i(kx-\omega t)} = -k^2 \Psi$$

Substituindo essas derivadas na equação de Schrödinger, e usando $V_0 = V(x,t) = \text{constante}$, temos:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}(-k^2 \Psi) + V_0 \Psi = i\hbar(-i\omega) \Psi$$

Simplificado, obtenemos:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 = \hbar\omega$$

como queríamos demostrar.

Propriedade 3: A equação de Schrödinger não é válida para partículas que se movem com velocidades relativísticas, i.e. não conseguimos chegar na relação $E = (p^2c^2 + m^2c^4)^{1/2} + V$.

Em 1927, Klein e Gordon desenvolveram uma teoria relativística para a Mecânica Quântica → serve para bósons de spin zero.

Em 1928, Dirac desenvolveu outra teoria relativística para a Mecânica Quântica → serve para férmions (elétron).

Propriedade 4: A função de onda $\Psi(x, t)$ não é necessariamente uma função real; pode ser uma função complexa.

Isto não representa nenhum problema já que a grandeza que tem significado físico é o quadrado da função de onda, o qual é sempre um número real.

Lembremos que o quadrado da função de onda de uma partícula em cada ponto, $P(x,t)=\Psi^*(x,t)\Psi(x,t) = |\Psi(x,t)|^2$, nos informa sobre a probabilidade de encontrar a partícula em torno desse ponto. (Ψ^* é o complexo conjugado de Ψ , obtido através da substituição de i por $-i$ onde quer que apareça).

Especificamente, a grandeza

$$P(x,t)dx = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx = |\Psi(x,t)|^2 dx$$

representa a probabilidade de encontrar a partícula representada por Ψ no intervalo dx em torno da coordenada x , no instante t .

ATENÇÃO Interpretando $|\Psi|^2$ Observe que $|\Psi(x, t)|^2$ em si *não* é uma probabilidade. Por outro lado, $|\Psi(x, t)|^2 dx$ é a probabilidade de encontrarmos a partícula entre a posição x e a posição $x + dx$ no tempo t . Se diminuirmos a distância dx , torna-se menos provável que a partícula será encontrada dentro desse comprimento, de modo que a probabilidade diminui. Um nome mais adequado para $|\Psi(x, t)|^2$ é a **função de distribuição de probabilidade**, uma vez que descreve como a probabilidade de encontrar a partícula em diferentes locais é distribuída no espaço. Outro nome comum para $|\Psi(x, t)|^2$ é *densidade de probabilidade*.

Condição de normalização

A probabilidade de encontrar a partícula na região do espaço compreendida entre os pontos $x=a$ e $x=b$ é dada por:

$$P(a, b, t) = \int_a^b P(x, t) dx = \int_a^b \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx$$

Em particular, probabilidade de encontrar a partícula em qualquer ponto do espaço, i.e. entre $x=-\infty$ e $x=+\infty$ é:

$$P(-\infty, +\infty, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx$$

Como a partícula deve estar em algum lugar, devemos ter:

$$P(-\infty, +\infty, t) = 1$$

Portanto, função de onda deve verificar a **condição de normalização**:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = 1$$

Esta condição desempenha um papel importante na mecânica quântica, pois coloca uma restrição sobre as possíveis soluções da equação de Schrödinger.

Em particular, a função de onda $\psi(x, t)$ deve se aproximar de zero suficientemente rápido quando $x \rightarrow \pm\infty$ {de modo que a integral acima permaneça finita. Se não, a probabilidade torna-se ilimitada.

Veremos mais adiante que essa restrição, juntamente com as condições de contorno impostas na equação de Schrödinger, levam à quantificação de energia para partículas ligadas.

Na sequência, iremos concentrar a nossa atenção em problemas unidimensionais envolvendo apenas uma partícula.

Usaremos algumas funções de energia potencial pouco realistas, por exemplo, paredes infinitamente rígidas, o que nos permitirá ilustrar várias propriedades das soluções sem obscurecer a discussão com matemática excessivamente complexa.

Vamos descobrir que muitos problemas físicos reais podem ser aproximados por esses modelos simples.

A equação de Schrödinger independente do tempo

A equação de Schrödinger pode ser simplificada enormemente em situações onde a energia potencial depende das coordenadas espaciais, mas **não depende explicitamente do tempo**.

Nesses casos podemos usar o **método de separação de variáveis** e escrever a função de onda como um produto de duas funções, uma de x e uma de t :

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$$

Substituindo a expressão anterior na equação de Schrödinger, temos:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)\phi(t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x)\phi(t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x)\phi(t)}{\partial t}$$
$$\frac{-\hbar^2}{2m} \phi(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x)\phi(t) = i\hbar \psi(x) \frac{d\phi(t)}{dt}$$

onde as derivadas são agora derivadas totais e não derivadas parciais. 22

Dividindo ambos lados da equação por $\psi(x)\phi(t)$, temos:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt}$$

Observe que cada lado da equação acima é uma função de apenas uma das variáveis independentes x e t .

Isso significa que, por exemplo, mudanças em t não podem afetar o valor do lado esquerdo da equação e as mudanças em x não podem afetar o lado direito.

Assim, ambos os lados da equação devem ser iguais à mesma constante C , chamada de **constante de separação**.

Desta forma, nós substituímos uma **equação diferencial parcial** contendo duas variáveis independentes, por duas **equações diferenciais ordinárias**, uma para cada uma das variáveis independentes:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = C$$

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = C$$

Vamos resolver primeiramente a equação para função $\phi(t)$.

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = C$$

O motivo é duplo:

- a equação para $\phi(t)$ não depende da energia potencial $V(x)$; portanto, a função $\phi(t)$ deve ter a mesma forma para todas as soluções $\psi(x,t)$ da equação de Schrödinger, desde que o potencial não dependa o tempo.
- Outro lado, a constante de separação C tem um significado particular que queremos descobrir antes de resolver a equação para $\psi(x)$.

Reescrevendo a equação anterior, temos:

$$\frac{d\phi(t)}{\phi(t)} = \frac{C}{i\hbar} dt = -\frac{iC}{\hbar} dt$$

A solução geral dessa equação, é: $\phi(t) = e^{-iCt/\hbar}$

a qual também pode ser escrita na forma:

$$\phi(t) = e^{-iCt/\hbar} = \cos\left(\frac{Ct}{\hbar}\right) - i \sin\left(\frac{Ct}{\hbar}\right) = \cos\left(2\pi\frac{Ct}{h}\right) - i \sin\left(2\pi\frac{Ct}{h}\right)$$

A solução obtida é uma função oscilatória de frequência $f=C/h$.

Mas, de acordo com a relação de De Broglie a frequência da onda representada por $\psi(x,t)$ é $f=E/h$.

Portanto, a constante de separação deve ser $C=E$ (sendo E a energia total da partícula). Logo, temos

$$\phi(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

para qualquer problema envolvendo um potencial independente do tempo, $V(x)$.

Agora podemos reescrever a equação para a parte espacial $\psi(x)$ da função de onda:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) = C$$

Multiplicando ambos os lados da equação por $\psi(x)$, e substituindo $C=E$, obtemos:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Esta equação é denominada **equação de Schrödinger independente do tempo**.

A equação de Schrödinger independente do tempo em uma dimensão é uma **equação diferencial ordinária** em uma variável x e, portanto, é muito mais fácil de resolver do que a forma geral da equação de Schrödinger.

A condição de normalização da função de onda pode ser expressa em termos da função $\psi(x)$:

$$\Psi^*(x, t) \Psi(x, t) = \psi^*(x) e^{+iEt/\hbar} \psi(x) e^{-iEt/\hbar} = \psi^*(x) \psi(x)$$

Portanto:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1$$

A função de onda $\psi(x)$, satisfazendo a equação de Schrödinger independente de tempo, e a sua derivada $d\psi(x)/dx$, devem satisfazer as seguintes condições:

- $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ devem ser contínuas, finitas e unívocas.
- $\psi(x)$ deve tender a zero quando $x \rightarrow \pm\infty$ (condição necessária para a normalização da função de onda).