

6 A Equação de Schroedinger

6.1 A Equação de Ondas Quântica

Em 1920, Erwin Schroedinger, um físico austríaco, transferiu-se de Stuttgart para a Universidade de Zurich, ocupando a posição que pertencera a Von Laue e onde permaneceu até o final de 1926. De acordo com um depoimento de um antecessor seu em Zurich, Peter Debye, no final de 1925, encontrando-se os dois em um colóquio, conversaram a respeito da teoria de de Broglie. Ambos argumentaram que não a haviam compreendido bem. Debye então convidou Schroedinger para que apresentasse um seminário sobre o assunto, o que foi realmente realizado alguns meses depois. Poucos meses após este seminário Schroedinger publicou os trabalhos com sua formulação da mecânica quântica, que é a utilizada até hoje. Um pouco antes, Heisenberg havia proposto uma mecânica matricial, que incluía as conseqüências do princípio de incerteza. Posteriormente ficou provado que a formulação matricial de Heisenberg era totalmente equivalente à mecânica ondulatória de Schroedinger.

A equação de onda de Schroedinger, por ser uma equação básica da mecânica, não pode ser deduzida, assim como não se deduz a segunda lei de Newton. Podemos no entanto buscar alguns argumentos de plausibilidade para a equação. Vejamos por exemplo a equação de ondas usual, no caso de ondas eletromagnéticas. Escrita em termos do campo elétrico, esta equação, para uma onda se propagando no vácuo é dada por:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2}$$

tomando como solução uma onda harmônica $\varepsilon = \varepsilon_o \cos(kx - \omega t)$ e substituindo esta solução na equação de ondas, temos:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$$

usando agora as relações de Einstein $\omega = E/\hbar$ e $k = p/\hbar$ na expressão acima, temos:

$$E^2 = p^2 c^2 \text{ ou } E = pc$$

que é a relação entre energia e momento para o fóton! No caso do movimento de partículas podemos procurar por exemplo uma equação de ondas que seja equivalente à relação energia - momento para uma partícula de massa m : No caso não relativístico temos:

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

6 A Equação de Schroedinger

Usando agora as relações de de Broglie, $E = \hbar\omega$ e $p = \hbar k$ e substituindo-as na expressão acima, obtém-se:

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

Note-se que nesta equação, k aparece ao quadrado, como na equação de ondas tradicional, sugerindo um termo proporcional à derivada segunda da função de onda em relação a x . Já o termo em ω , diferentemente do caso das ondas eletromagnética, aparece com potência um, o que corresponderia a uma derivada primeira em relação ao tempo. Além disso, há no caso de partículas, um outro termo, correspondente à energia potencial V , onde não há nem k nem ω não havendo portanto nenhuma derivada envolvida. A equação que corresponde à expressão acima e que é consistente com as idéias anteriores de de Broglie, Bohr, Einstein, etc. foi obtida por Schroedinger como:

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

Podemos tentar verificar essa equação num caso simples, como por exemplo o de uma partícula livre, onde $V=0$, com momento $p = \hbar k$ e energia $E = \hbar\omega$. Facilmente verificamos que funções como $A \sin(kx - \omega t)$ ou $A \cos(kx - \omega t)$ não são soluções da equação de Schroedinger. Entretanto, a função complexa $A \exp[i(kx - \omega t)]$ é solução.

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 A e^{i(kx-\omega t)}}{\partial x^2} &= i\hbar \frac{\partial A e^{i(kx-\omega t)}}{\partial t} \\ -\frac{\hbar^2 i^2 k^2}{2m} A e^{i(kx-\omega t)} &= i\hbar(-i\omega) A e^{i(kx-\omega t)} \end{aligned}$$

e portanto,

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

A equação pode também facilmente verificada para o caso de um potencial V constante. Nos casos em que o potencial depende de x , como o do oscilador harmônico, a solução pode ser muito mais complicada.

Vimos no caso da partícula livre que a função de onda obtida como solução da equação de Schroedinger é complexa. Portanto, não pode ser uma quantidade mensurável, como a amplitude de oscilação de uma corda ou do campo elétrico, como nas ondas tradicionais. A interpretação do significado físico da função de onda solução da equação de Schroedinger foi enunciada ainda em 1926 por Max Born. De acordo com Born, os acontecimentos (eventos) previstos pela mecânica quântica são de natureza probabilística. Um processo mecânico é “acompanhado” por um processo ondulatório, a onda sendo dada pela solução da equação de Schroedinger. (“O curso dos eventos é determinado pelas leis das probabilidades; para um estado no espaço, corresponde uma probabilidade definida, que é dada pela onda de de Broglie associada ao estado. Um processo mecânico é portanto acompanhado por um

6.2 Operadores Quânticos

processo ondulatório, a onda guia, descrita pela equação de Schroedinger, o significado da qual é que a mesma dá a probabilidade de um dado curso do processo mecânico. Se por exemplo a amplitude da onda guia for nula em um certo ponto do espaço, isso significa que a probabilidade de se encontrar o elétron neste ponto é desprezível). O significado da função de onda é que o seu módulo quadrado é proporcional à probabilidade de se encontrar a partícula em uma dada posição entre x e $x+dx$ no instante t . Mais especificamente, num dado instante de tempo t , a probabilidade de se encontrar a partícula entre x e $x+dx$ é dada por:

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

onde $\Psi^*(x,t)$ é o complexo conjugado de $\Psi(x,t)$, operação que corresponde a trocar o número imaginário i por $-i$ na expressão para $\Psi(x,t)$. O produto de qualquer número complexo por seu conjugado é sempre um número real.

Portanto, se $\Psi^*\Psi$ corresponde a uma *densidade de probabilidade*, esse produto deve obedecer à condição de normalização:

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

6.2 Operadores Quânticos

De modo análogo ao que vimos com as distribuições de probabilidades clássicas no início deste curso, podemos utilizar a distribuição de probabilidades dada pela função de onda quântica para obter valores médios de quantidades físicas. Por exemplo, o valor médio da posição de uma partícula cujo movimento é descrito pela função de onda $\Psi(x,t)$ será:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xP(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x\Psi^*\Psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*x\Psi dx$$

note que como em geral o produto $\Psi^*\Psi$ depende do tempo, também teremos $\langle x(t) \rangle$. Para qualquer função de x , temos também:

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*f(x)\Psi dx$$

O valor médio de uma grandeza em mecânica quântica é normalmente chamado *valor esperado*. Para outras grandezas, a situação é análoga, embora apareçam certas dificuldades, devido ao princípio de incerteza. Para o valor médio do momento, temos por exemplo:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*p\Psi dx$$

Para poder calcular a integral acima, devemos obter uma expressão para o momento em termos da variável de integração, x . Entretanto, sabemos não ser possível relacionar diretamente p com x como uma função $p(x)$, pois, pelo princípio de incerteza, não há como

6 A Equação de Schroedinger

determinar precisamente (e simultaneamente) as duas quantidades. Para vermos como podemos obter o valor médio acima, tomemos por exemplo a onda plana que obtivemos no caso da partícula livre:

$$\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$$

onde sabemos que o momento é constante ($\langle p \rangle = p = \hbar k$). Tomando a derivada primeira em relação a x da função acima, temos:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = ikAe^{i(kx-\omega t)} = ik\Psi = i\frac{p}{\hbar}\Psi$$

ou

$$-i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial x} = p\Psi$$

A quantidade $-i\hbar\partial/\partial x$ é chamada um *operador diferencial*. Este operador em particular tem a propriedade de quando aplicado a uma função de onda, ter o mesmo efeito de se multiplicar a mesma função de onda pelo momento linear p . Note que este operador é uma função da variável x , sendo portanto a relação que procurávamos. O operador acima é o *operador momento linear* e o valor esperado do momento é então calculado como:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi dx$$

Esta relação, embora tenha sido aqui demonstrada apenas no caso de uma partícula livre, é no entanto válida em qualquer situação. De maneira análoga, podemos também notar que $i\hbar\partial/\partial t$ é o operador para a energia total, uma vez que

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(Ae^{-i(kx-\omega t)}) = -i^2\hbar\omega Ae^{-i(kx-\omega t)} = EAe^{-i(kx-\omega t)}$$

Outros operadores quânticos serão vistos no decorrer do curso.

Com as definições acima, podemos ver a razão da ordem de por exemplo $\Psi^*p\Psi$ que utilizamos na grafia da expressão para os valores médios. Embora no caso do *operador posição* esta ordem não seja relevante, dado o caráter diferencial de grande parte dos operadores quânticos, eles correspondem a operações não comutativas e facilmente podemos ver por exemplo que

$$\Psi^*(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x})\Psi \neq -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(\Psi^*\Psi)$$

No caso da onda plana que vimos acima, temos resultados triviais na aplicação, tanto do operador momento linear $\hat{p} = -i\hbar\partial/\partial x$ quanto do operador de energia total $\hat{E} = i\hbar\partial/\partial t$. Isso devido ao fato de as ondas planas corresponderem à situação de uma partícula com momento e energia bem definidos, de modo que $\langle p \rangle = p$ e $\langle E \rangle = E$. Tomemos agora um caso mais interessante e realista, como o de uma partícula livre dentro de uma caixa. No caso unidimensional, a partícula está confinada a se mover entre duas paredes rígidas

6.2 Operadores Quânticos

localizadas em $x = -a/2$ e $x = +a/2$. Como veremos mais tarde, a função de onda para a situação de menor energia desta partícula é dada por:

$$\Psi(x,t) = A \cos \frac{\pi x}{a} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \text{ para } -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}$$

e zero fora desse intervalo. A constante de normalização é dada por:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx = A^2 \frac{a}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 \theta d\theta = A^2 \frac{a}{2}$$

ou $A = \sqrt{2/a}$. Para o valor médio da posição da partícula, devemos esperar um valor nulo, pois classicamente a partícula tem igual probabilidade de estar à esquerda ou à direita da origem das ordenadas:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x \Psi dx = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} x \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx = 0$$

uma vez que o integrando é uma função ímpar de x , e a integral é sobre um intervalo simétrico em relação à origem. Situação análoga ocorre com o momento linear:

$$\langle p \rangle = A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos \frac{\pi x}{a} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \cos \frac{\pi x}{a} dx = A^2 i\hbar \frac{\pi}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} \cos \frac{\pi x}{a} \sin \frac{\pi x}{a} dx = 0$$

Entretanto, podemos verificar que o módulo do momento linear não é nulo. Podemos facilmente obter o operador para o quadrado do momento linear:

$$\hat{p}^2 = \hat{p}\hat{p} = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

e portanto,

$$\langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi dx = -\hbar^2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos^2 \frac{\pi x}{a} dx = \hbar^2 \left(\frac{\pi}{a}\right)^2$$

Portanto a energia cinética média é $E_c = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$.

6.2.1 Álgebra de Operadores

Em geral, os operadores da mecânica quântica obedecem a uma álgebra não comutativa. Por exemplo, $\hat{x}\hat{p}\Phi \neq \hat{p}\hat{x}\Phi$:

$$\hat{x}\hat{p}\Phi = x(-i\hbar \frac{d}{dx})\Phi = -i\hbar x \frac{d\Phi}{dx}$$

$$\hat{p}\hat{x}\Phi = (-i\hbar \frac{d}{dx})x\Phi = -i\hbar\Phi - i\hbar x \frac{d\Phi}{dx} = -i\hbar\Phi + \hat{x}\hat{p}\Phi$$

6 A Equação de Schroedinger

portanto, $(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})\Phi = -i\hbar\Phi$, ou $(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p}) = -i\hbar$. A relação $(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})$ é chamada comutador de \hat{p} e \hat{x} ou relação de comutação entre \hat{p} e \hat{x} e é representada pelo símbolo $[\hat{p}, \hat{x}] = \hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p}$. Se para dois operadores \hat{a} e \hat{b} , $[\hat{a}, \hat{b}] = 0$, ou seja os dois operadores comutam, então os valores das grandezas associadas a esses operadores podem ser medidas simultaneamente com exatidão. Por exemplo, $[\hat{p}, \hat{E}] = 0$ e portanto o momento linear e a energia total de uma partícula podem ser determinadas simultaneamente. Já a posição e o momento linear não podem ser obtidos simultaneamente, pois seus operadores não comutam.

6.3 Equação de Schroedinger Independente do Tempo

A maior parte dos casos que estudaremos com a utilização da equação de Schroedinger correspondem à situação de ondas estacionárias. São casos como esse o átomo de hidrogênio, o oscilador harmônico, partícula em uma caixa, como visto acima, e etc. De um modo geral, nesses casos, e em todos os casos em que o potencial V não depende explicitamente do tempo, pode-se utilizar a chamada técnica de *separação de variáveis* na solução da equação de Schroedinger. Fatorando-se a solução da equação num produto de dois termos, em que um contém a dependência em x e o outro a em t , temos:

$$\Psi(x,t) = \Phi(x)\varphi(t)$$

Substituindo esta expansão na equação de Schroedinger, temos:

$$\varphi(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi(x) \right] + \Phi(x)\varphi(t)V(x) = i\hbar\Phi(x) \frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}$$

dividindo a equação pelo produto $\Phi(x)\varphi(t)$, temos:

$$\frac{1}{\Phi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi(x) \right] + V(x) = i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial\varphi(t)}{\partial t}$$

Notamos que o primeiro membro, que depende somente de x , *deve ser sempre igual* ao segundo membro, que depende somente de t . A única situação em que isso pode ocorrer é se ambos os membros forem iguais a uma constante S , chamada constante de separação. Para o segundo membro temos portanto:

$$i\hbar \frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = S\varphi(t)$$

cuja solução é facilmente encontrada:

$$\varphi(t) = Ae^{-i\frac{S}{\hbar}t}$$

Comparando o $\varphi(t)$ encontrado acima com a parte temporal da função de onda que obtivemos nos casos anteriores, vemos que a constante S é identificada como a energia total E

6.4 Aspectos Qualitativos das Soluções da Equação de Schroedinger

da partícula. Portanto, para o outro membro da equação, correspondente à parte espacial, temos:

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

Esta é a chamada *equação de Schroedinger independente do tempo*. Note que não há necessidade do uso de derivadas parciais, uma vez que a equação só contém a dependência espacial da função.

Uma série de condições podem ser imposta às soluções da equação de Schroedinger para que tenham sentido físico. Essas condições estão ligadas à interpretação estatística da função de onda. Assim, ao resolvermos o problema do oscilador harmônico ou do átomo de hidrogênio, não podemos aceitar uma solução da equação de Schroedinger em que $\Psi(x)$ seja ∞ quando $x \rightarrow \infty$ pois sabemos que a partícula tem seu movimento limitado a uma região finita do espaço. Do mesmo modo, devemos impor condições de continuidade e unicidade da função de onda, caso contrário não teríamos como obter a probabilidade de encontrar a partícula nos pontos de descontinuidade ou onde a função tivesse múltiplos valores. Outra razão se relaciona ao fato de que se a função for descontínua, sua derivada será infinita nos pontos de descontinuidade, fazendo com que o momento linear neste ponto seja infinito. Condições semelhantes devem ainda ser impostas à derivada da função de onda. Lembrando que a derivada segunda se relaciona com a energia cinética, descontinuidades na derivada primeira corresponderiam a pontos com energia cinética infinita. Resumindo-se, as condições a serem impostas às funções de onda, soluções da equação de Schroedinger, são:

- $\Phi(x)$ e $d\Phi/dx$ devem ser finitas
- $\Phi(x)$ e $d\Phi/dx$ devem ser unívocas
- $\Phi(x)$ e $d\Phi/dx$ devem ser contínuas

Além disso, $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \Phi(x) = 0$ pois a probabilidade de se encontrar a partícula no infinito deve ser nula.

6.4 Aspectos Qualitativos das Soluções da Equação de Schroedinger

Uma análise qualitativa da equação de Schroedinger permite obter as características gerais das funções de onda que são soluções para um dado problema. Escrevendo-se a equação de Schroedinger independente do tempo como:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \Psi$$

vemos que a concavidade da função de onda, dada pelo sinal de sua derivada segunda, é proporcional ao produto da própria função de onda por $[V(x) - E]$. Portanto, nas regiões

6 A Equação de Schroedinger

em que $V(x) > E$, a derivada segunda tem o mesmo sinal da função de onda e então a concavidade é voltada para cima (côncava) se Ψ é positiva e voltada para baixo (convexa) se a função de onda é negativa. Nas regiões em que $V(x) < E$ a situação é a oposta. tomemos por exemplo, o caso de uma partícula sob a ação do potencial visto na figura 6.1a, quando a energia total é E , como mostrado na figura. Temos então o eixo x dividido em três regiões, delimitadas por x' e x'' . Na região $x' < x < x''$, se $\Psi > 0$ teremos a função de onda com concavidade para baixo e vice versa. Nas regiões $x < x'$ e $x > x''$ o oposto, conforme mostrado esquematicamente na figura 6.1b. Tendo ainda em consideração as condições sobre o comportamento da função de onda para $x \rightarrow \pm\infty$, possíveis soluções para este problema são mostradas na figura 6.1c.

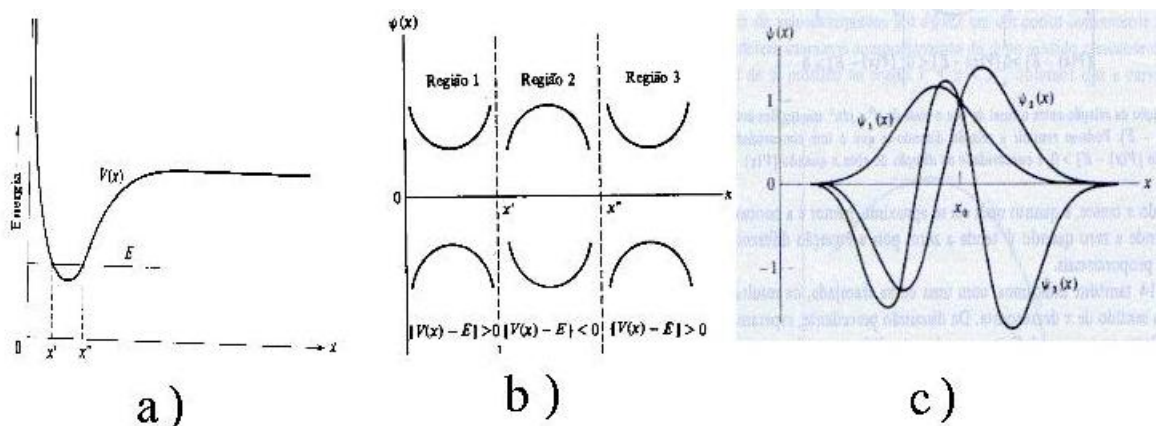


Figura 6.1: Aspectos qualitativos das soluções da eq. de Schroedinger: a) Potencial e energia total. b) Concavidade da função de onda nas 3 regiões. c) Possíveis soluções.

Da figura 6.1, correspondente à situação $E > V$, pode-se notar que quanto maior for o número de oscilações da função de onda, maior deve ser sua derivada segunda e portanto maior a energia correspondente. O Estado fundamental (de menor energia) corresponde sempre à função que não muda de sinal, sendo portanto a de menor derivada segunda.