

Física Quântica

Aula 08

A Equação de Schrödinger

Alex Gomes Dias

17 de março de 2016

Diferente da onda em uma corda, $y(x, t)$, ou da onda eletromagnética, que pode ser descrita por $E_x(x, t)$, a função de onda

$$\Psi(x, t)$$

não é um observável. Não observamos a onda associada a matéria mas sim os efeitos devidos ao comportamento ondulatório. A probabilidade é um observável extraído de $\Psi(x, t)$. De fato, a densidade de probabilidade resulta da operação de multiplicar Ψ pela função complexa conjugada Ψ^* , isto é,

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

As informações físicas que podem ser extraídas de um sistema estão contidas na função de onda Ψ .

- Maneira “heurística” de se entender o significado da equação de onda para Ψ .

Sistema unidimensional de uma partícula livre não relativística, com função de onda dada pela superposição

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{i(kx - \omega_k t)} dk$$

$\omega_k \equiv \omega(k)$. A energia cinética é, com o uso da relação

$$p = \frac{h}{\lambda} = 2\pi \frac{\hbar}{\lambda} = \hbar k,$$

dada por

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ &= \hbar \omega_k . \end{aligned}$$

Para funções de mais de uma variável defini-se a derivada parcial como a operação de derivar em relação a uma variável específica, com as demais mantidas como constantes. Seja a função de duas variáveis $f \equiv f(x, t)$, a derivada parcial de f em relação a x é

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x, t) = \left[\frac{d}{dx} f(x, t) \right]_{t=cte}$$

Da mesma forma, a derivada parcial de f em relação a t é

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, t) = \left[\frac{d}{dt} f(x, t) \right]_{x=cte}$$

Por exemplo, se

$$f(x, t) = \cos(kx - \omega t)$$

então

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} f(x, t) &= -k \sin(kx - \omega t) \\ \frac{\partial}{\partial t} f(x, t) &= \omega \sin(kx - \omega t) \end{aligned}$$

Para

$$g(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$
$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} g(x, t) =$$
$$\frac{\partial}{\partial t} g(x, t) =$$

Visto isso, observe agora que derivar duas vezes a função de onda $\Psi(x, t)$ em relação a x faz “cair” $(ik)^2$, e derivar uma vez em relação ao tempo faz “cair” $-i\omega_k$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = \int A(k) [ik]^2 e^{i(kx - \omega_k t)} dk$$
$$= - \int A(k) k^2 e^{i(kx - \omega_k t)} dk$$
$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \int A(k) [-i\omega_k] e^{i(kx - \omega_k t)} dk$$

Em face da relação da energia acima, observe que as seguintes duas operações sobre a função de onda produzem o mesmo resultado

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) = \int A(k) \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{i(kx - \omega_k t)} dk$$
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \int A(k) \hbar \omega_k e^{i(kx - \omega_k t)} dk$$

A equação obedecida por $\Psi(x, t)$ nesse caso é, portanto,

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

A operação do lado esquerdo faz surgir a energia cinética na integral do pacote de onda, e a operação do lado direito faz surgir a energia total – no caso da partícula livre a energia total é a energia cinética.

Imaginemos agora uma situação onde a partícula está sujeita a um potencial. Se impormos que a equação de onda do sistema é linear, em conformidade com o princípio da superposição, teríamos a equação (equação linear porque não há nenhum termo $(\Psi)^n$ com $n \neq 1$)

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

$$\int A(k) \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + f(x, t) \right] e^{i(kx - w_k t)} dk = \int A(k) [\hbar w_k] e^{i(kx - w_k t)} dk$$

A pergunta é

$$f(x, t) = ?$$

Se $K = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ é a energia cinética e $E = h\nu = \hbar w$ a energia total (em conformidade com as relações Einstein - de Broglie) tem-se então que para a partícula sujeita a um potencial $V(x, t)$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(x, t) = E$$

No caso geral, quando a partícula esta sujeita a um potencial $V(x, t)$ a equação é de fato

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

Essa é a equação de Schrödinger unidimensional para uma partícula sujeita a um potencial $V(x, t)$.

Dadas as condições de contorno a equação de Schrödinger fornece a função de onda.

- Linearidade.

Se Ψ_1 e Ψ_2 são duas soluções

$$\Psi(x, t) = c_1 \Psi_1(x, t) + c_2 \Psi_2(x, t)$$

é também uma solução. Isso pode ser verificado substituindo a forma acima na Eq. de Schrödinger e usando o fato que Ψ_1 e Ψ_2 satisfazem a equação. Esse é o importante *princípio de superposição*.

- Argumentamos que

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

representa a distribuição, ou densidade, de probabilidade. A quantidade

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

fornece a probabilidade de encontrar, no instante t , a partícula entre x e $x + dx$.

Seja $\Psi(x, t)$ a função de onda da partícula. A probabilidade de que no instante no tempo t a partícula seja encontrada no intervalo

$$x_1 \leq x \leq x_2$$

é definida como

$$p_{[x_1; x_2]}(t) = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x, t)|^2 dx$$

Sendo a probabilidade um número entre 0 e 1

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$$

Isso coloca uma restrição adicional sobre Ψ . A condição acima é chamada de *condição de normalização*. Para que tal condição seja satisfeita é necessário que

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \Psi(x, t) = 0$$

de maneira suficientemente rápida.

Como ilustração utilizemos o exemplo anterior em que se considerou a superposição

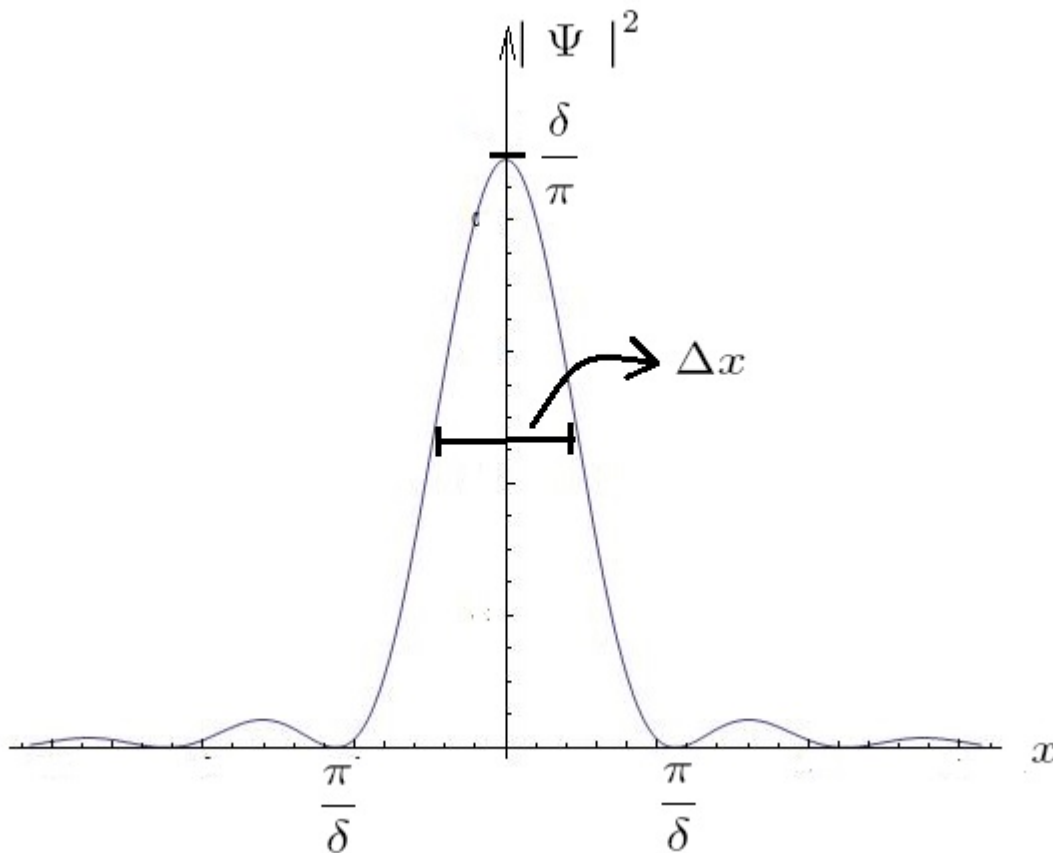
$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{ikx - i\omega t} dk$$

e tomemos, particularmente, a função $A(k) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\delta}}$, não nula apenas para $\bar{k} - \delta \leq k \leq \bar{k} + \delta$, de modo que no instante $t = 0$

$$\begin{aligned} \Psi(x, 0) &= \int_{\bar{k}-\delta}^{\bar{k}+\delta} A(k) e^{ikx} dk \\ &= e^{i\bar{k}x} \frac{\sin \delta x}{\sqrt{\pi\delta x}} \end{aligned}$$

Essa função já está normalizada. De fato,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, 0)|^2 dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \delta x}{\pi\delta x^2} dx \\ &= 1 \end{aligned}$$



A área embaixo da curva vale 1, pois a função está normalizada. Nesse caso a probabilidade de no tempo $t = 0$ encontrar a partícula entre $0 \leq x \leq \pi/\delta$ é então dada pela integral

$$\begin{aligned}
 p_{[0; \frac{\pi}{\delta}]}(t = 0) &= \int_0^{\frac{\pi}{\delta}} |\Psi(x, 0)|^2 dx \\
 &= \int_0^{\frac{\pi}{\delta}} \frac{\sin^2 \delta x}{\pi \delta x^2} dx \approx 0.45
 \end{aligned}$$

- Equação de Schrödinger independente do tempo: caso unidimensional.

Vamos nos restringir a situações físicas onde o potencial não depende do tempo,

$$V = V(x)$$

Essa consideração engloba a maioria das situações físicas de interesse, i. e., de forças que só variam com a posição.

Nesse caso a função de onda pode ser escrita como

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

Com isso as funções $\psi(x)$ e $\phi(t)$ são obtidas separadamente.

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

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

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

Como o lado esquerdo é só uma função de x , e o lado direito é só uma função de t deve-se ter que

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

$$\frac{i\hbar}{\phi(t)} \frac{d}{dt} \phi(t) = g(t) = E$$

Sendo $f(x) = g(t)$ para qualquer valor de x e t essas funções devem ser uma constante, denotada por E e que tem dimensão de energia. Repare que essa separação de variáveis não seria possível se o potencial dependesse do tempo. Para a solução de $\phi(t)$

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

\Rightarrow

$$\phi(t) = C e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

onde C é uma constante. De fato, E deve corresponder a energia da partícula. No caso específico da partícula livre, $V = 0$, com faixa de momento estreita em torno de k_0 isso pode ser visto diretamente pois

$$\begin{aligned} A(k) &\approx A = \text{cte.} && \text{para } k_0 - \frac{\epsilon}{2} \leq k \leq k_0 + \frac{\epsilon}{2} \\ &\approx 0 && \text{para } k \text{ fora do intervalo} \end{aligned}$$

com $\epsilon \ll k_0$. Isso fornece

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{ikx - iw_k t} dk \approx A(k_0) e^{ik_0 x - iw_0 t}$$

$$= cte \times e^{ik_0x - iw_0t}$$

onde $w_k \equiv w(k)$ e denotamos $w_0 = w(k_0)$. A equação com $V = 0$ é

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

cuja solução é

$$\Psi(x, t) \sim e^{ik_0x - iw_0t}$$

Dessa forma,

$$\frac{E}{\hbar} = w_0$$

deve corresponder a frequência da onda, consistentemente com a relação de de Broglie. O que fizemos aqui foi apenas argumentar que faz sentido identificar a constante E como a energia da partícula.

- A equação de Schrödinger independente do tempo tem a forma

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

sendo E é a energia total.

- A solução para potenciais independentes do tempo tem, portanto, a forma geral

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

Nesse caso a a distribuição de probabilidades é obtida diretamente de $\psi(x)$ pois,

$$P(x) = \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) = \psi^*(x) \psi(x)$$

- No caso de situações envolvendo as três dimensões espaciais

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

A função distribuição de probabilidade é nesse caso dependente de três variáveis

$$P(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2$$

com a probabilidade de encontrar a partícula numa região de volume V_0

$$p_{[V_0]} = \int_{V_0} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$$

- Alguns pontos sobre teoria de probabilidades.

Caso unidimensional.

A função distribuição de probabilidade $P(x)$, também chamada de densidade de probabilidades, é positiva definida e tem a propriedade

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

O valor médio da variável x , também chamado de valor esperado de x , na distribuição $P(x)$, denotado por $\langle x \rangle$ (e também como \bar{x}) é dado por

$$\bar{x} = \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x P(x) dx$$

Para o valor quadrático médio de x (valor médio de x^2)

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x) dx$$

A variância em x é definida como

$$\begin{aligned}
 \sigma_x^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \langle x \rangle)^2 P(x) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} (x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2) P(x) dx \\
 &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} x P(x) dx + \langle x \rangle^2 \int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx \\
 &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 \\
 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2
 \end{aligned}$$

Na penúltima linha usou-se, no segundo termo, a definição de $\langle x \rangle$ e a propriedade de normalização de $P(x)$.

As soluções da equação de Schrödinger fornecem as funções $\psi(x)$ dos possíveis estados dos sistemas. Com as funções $\psi(x)$ normalizadas, i. e.,

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

com

$$P_\psi(x) = |\psi(x)|^2$$

A cada estado do sistema está atribuído uma função distribuição de probabilidade particular – fato assinalado com o uso da letra ψ como índice em $P_\psi(x)$.

- Em geral a função de onda representa um estado do sistema.

$$\psi \longrightarrow \text{Estado do sistema.}$$

Por exemplo, para o átomo de hidrogênio não relativístico

$$\begin{aligned}\Psi_{1lm} &\longrightarrow E_1 \\ \Psi_{2lm} &\longrightarrow E_2 \\ &\vdots\end{aligned}$$

l e m são outros números quânticos adicionais caracterizando o estado. Dependendo do sistema pode haver mais de uma função de onda correspondendo a mesma energia, por exemplo (degenerescência em energia).

As funções de onda são as soluções da equação de Schrödinger para um dado potencial e condições de contorno próprias do sistema.

Para o átomo de hidrogênio o potencial dominante é o de Coulomb

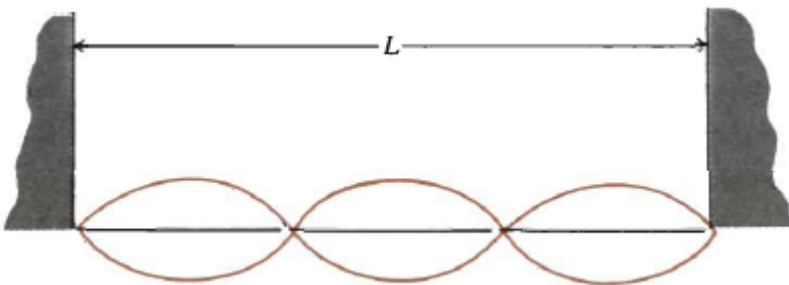
$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

A equação de Schrödinger leva a resultados condizentes com a experiência. O espectro do átomo de hidrogênio foi o primeiro grande sucesso da teoria de Schrödinger. Além da determinação das energias desse sistema atômico, que para o caso não relativístico são,

$$E_n \approx -\frac{m_e}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

a estrutura atômica pôde ser melhor detalhada com o conhecimento das soluções da equação de onda.

- Um problema unidimensional simples, utilizado para ilustrar diversos aspectos da mecânica quântica, é o da partícula confinada numa região de tamanho L . Discutiremos em detalhes esse problema, conhecido como do poço quadrado infinito, e sua solução através da equação de Schrödinger.



Nesse caso também se tem um espéctro de energia discreto $\{E_n\}$.

Os casos do átomo de hidrogênio e do poço de potencial fazem parte de uma classe geral de problemas onde há confinamento.

No caso do hidrogênio o potencial de Coulomb faz com que o elétron esteja ligado ao núcleo em razão da força atrativa. No caso do poço de potencial infinito a partícula está confinada pelo potencial nas paredes aprisionando-a.

Potenciais confinantes \longrightarrow existência de um espectro discreto de energia.

Situações onde não há potencial confinante \longrightarrow o espectro de energia é contínuo.

Exemplo: partícula livre

- Função distribuição de probabilidades dos estados.

Para cada estado do sistema tem-se uma função distribuição correspondente. Para o caso geral unidimensional

$$P_{\Psi} = | \Psi (x, t) |^2 .$$

Os valores esperados dependem do estado considerado. Em certas situações P_{Ψ} não depende do tempo.

$$\langle x \rangle_{\Psi} = \int_{-\infty}^{+\infty} x P_{\Psi}(x) dx$$

$$\langle x^2 \rangle_{\Psi} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P_{\Psi}(x) dx$$

A partir de $P_{\psi}(x)$ pode-se obter a função distribuição de momentos $f(p)$ e calcular os valores esperados $\langle p \rangle$, $\langle p^2 \rangle$, σ_p e etc. Esses valores esperados são obtidos realizando operações com a função de onda.

- Conservação da probabilidade e equação da continuidade.

Mostração de que a integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$$

é independente do tempo.

Uma lei de conservação é obtida a partir da equação de Schrödinger:

$\Psi^* \times$ equação

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

$\Psi \times (\text{equação})^*$

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

Subtraindo a segunda equação da primeira, na consideração que $V(x, t)$ é real,

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi - \Psi \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi^* \right) &= i\hbar \left(\Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \Psi + \Psi \frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \right) \\ \frac{\partial}{\partial x} \left[i \frac{\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \Psi \frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right) \right] &= \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) \end{aligned}$$

Seja definida a corrente

$$j = -i \frac{\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \Psi \frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right)$$

e a densidade de probabilidade

$$P(x, t) = \rho = \Psi^* \Psi$$

tem-se a lei de conservação

$$\frac{\partial}{\partial x} j + \frac{\partial}{\partial t} \rho = 0$$

Ao integrar essa equação sobre todo intervalo x

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} j dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t} \rho dx = 0$$

$$j(\infty, t) - j(-\infty, t) + \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho dx = 0$$

Se $\Psi(x, t)$ vai a zero de maneira suficientemente rápida $j(\infty, t) = j(-\infty, t) = 0$ e, assim, a quantidade

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx$$

é independente do tempo.

Como vimos quando Ψ é composto por um único estado, digamos

$$\Psi = \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t},$$

tem-se que

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

já é de fato independente do tempo.

Por outro lado é possível construir estados são uma superposição como por exemplo

$$\Psi_{12} = \psi_1(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + \psi_2(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}$$

Nesse caso

$$\begin{aligned} P_{12} &= \Psi_{12}^* \Psi_{12} \\ &= \left(\psi_1(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + \psi_2(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \right)^* \left(\psi_1(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + \psi_2(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \right) \\ &= \left(\psi_1^*(x) e^{\frac{i}{\hbar}E_1t} + \psi_2^*(x) e^{\frac{i}{\hbar}E_2t} \right) \left(\psi_1(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + \psi_2(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \right) \\ &= \psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2 + \psi_1^* \psi_2 e^{\frac{i}{\hbar}(E_1-E_2)t} + \psi_1 \psi_2^* e^{-\frac{i}{\hbar}(E_1-E_2)t} \\ &= |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2 |\psi_1| |\psi_2| \cos \left[\left(\frac{E_1 - E_2}{\hbar} \right) t + \delta_{21} \right] \end{aligned}$$

onde

$$\psi_1 = |\psi_1| e^{i\delta_1}, \quad \psi_2 = |\psi_2| e^{i\delta_2}$$

e

$$\delta_{12} = \delta_2 - \delta_1$$