



A equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger

METAS:

- Introduzir a equação de Schrödinger.
- Introduzir a interpretação probabilística da função de onda.
- Introduzir a equação de Schrödinger independente do tempo.

OBJETIVOS:

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

- efetuar a normalização de uma solução normalizável da equação de Schrödinger;
- calcular a densidade de probabilidade e a densidade de corrente de probabilidade a partir da função de onda;
- obter a equação de Schrödinger independente do tempo a partir da equação de Schrödinger.

PRÉ-REQUISITOS:

- Equação de onda.
- Ondas de de Broglie.

4.1 Introdução

A mecânica quântica estuda o movimento de sistemas de partículas não-relativísticas. Isto é, sistemas nos quais as partículas se movimentam com velocidades pequenas com relação à velocidade da luz no vácuo. Enquanto a teoria quântica antiga simplesmente adiciona certas *regras de quantização* aos princípios da mecânica clássica, a mecânica quântica é baseada em princípios próprios. Porém, conceitos fundamentais da mecânica clássica como *coordenada*, *momento*, *energia* encontramos na mecânica quântica também.

A mecânica quântica foi inicialmente desenvolvida em duas formas diferentes, porém, equivalentes: a *mecânica matricial* de Heisenberg e a *mecânica ondulatória* baseada na *equação de Schrödinger*.

4.2 A equação de Schrödinger

4.2.1 O que se espera de uma mecânica?

A hipótese de de Broglie, confirmada nas experiências de Davisson-Germer e Thomson, não é, ainda, uma teoria para o movimento das *micropartículas* (elétrons, núcleos atômicos). Espera-se de uma mecânica de sistemas de micropartículas⁹, pelo menos, o seguinte:

- uma descrição dos possíveis *estados* do sistema;
- procedimentos teóricos que permitem, se for dado o estado do sistema, obter os valores de todas as grandezas que se referem ao sistema e podem ser medidas em experiências;
- uma descrição da *evolução* do sistema no tempo.

A mecânica clássica atende essas exigências. O estado de uma partícula clássica, por exemplo, é determinado pelo vetor-posição e a velocidade (ou,

⁹Um sistema nesse contexto pode incluir uma ou mais micropartículas que podem interagir e ainda podem estar submetidas a forças externas.

A equação de Schrödinger

alternativamente, o momento linear) da partícula. A partir desses valores podemos obter os o momento angular, a energia cinética, etc. Finalmente, resolvendo certas equações diferenciais (que podemos compor usando as leis de Newton), é possível obter o estado do sistema em instantes posteriores ou anteriores.

Suponhamos que as informações sobre o estado do sistema num dado instante estão na configuração da onda de de Broglie nesse instante. Mas como é que a onda evolui no tempo? A equação diferencial parcial que governa a evolução temporal da *função de onda* foi proposta por Erwin Schrödinger em 1926.

Não existe um método para deduzir a equação de Schrödinger. Porém, esta equação representa uma síntese do conhecimento sobre as ondas clássicas e das ideias de Einstein e de Broglie.

4.2.2 A relação energia-momento

A *relação frequência-comprimento de onda* (1.1), no aspecto ondulatório da radiação corresponde á relação energia-momento para o fóton (2.9). Com efeito, usando as equações que relacionam o aspecto corpuscular da radiação com o aspecto ondulatório,

$$\mathcal{E} = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda}, \quad (4.1)$$

podemos obter da eq. (1.1) a relação energia-momento para o fóton $\mathcal{E} = pc$. Porém, a própria relação (1.1) podemos deduzir da equação que uma onda eletromagnética satisfaz. Com efeito, como o campo elétrico \mathbf{E} tanto o campo magnético \mathbf{B} de uma onda eletromagnética satisfazem a *equação de onda*, isto é, as equações

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{E} &= 0, \\ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{B} &= 0 \end{aligned} \quad (4.2)$$

são válidas. Consideremos o campo elétrico \mathbf{E} de uma onda monocromática plana que se propaga ao longo do eixo x ,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \left(2\pi \frac{x}{\lambda} - 2\pi\nu t \right), \quad (4.3)$$

onde E_0 é um vetor constante e ortogonal ao eixo x . A função (4.3) satisfaz a equação (4.2) somente se a frequência ν e o comprimento de onda λ satisfazem a relação (1.1). Com efeito, calculando as derivadas, temos

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -(-2\pi\nu)^2 \mathbf{E}, \quad (4.4)$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} = - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \mathbf{E}. \quad (4.5)$$

Substituindo (4.4) e (4.5) na eq. (4.2), encontramos

$$-4\pi^2 \left(\frac{\nu^2}{c^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) \mathbf{E} = 0.$$

Uma onda senoidal (1.1) seria uma solução para a equação de onda (4.2) se a frequência e o comprimento de onda da onda senoidal obedecem a relação

$$\frac{\nu^2}{c^2} - \frac{1}{\lambda^2} = 0. \quad (4.6)$$

Usando as equações (4.1) encontramos a relação entre a energia e o momento linear do fóton,

$$\mathcal{E}^2 = p^2 c^2. \quad (4.7)$$

Na aula anterior usamos a relação energia-momento para o fóton como um *postulado* na dedução da equação para o momento linear do fóton. Aparentemente, não é surpreendente que conseguimos deduzir a eq. (4.7) a partir da equação para o momento linear do fóton. No entanto, resumimos os resultados:

- (a) da equação de onda decorre uma relação entre a frequência e o comprimento de onda para as ondas eletromagnéticas senoidais;
- (b) essa relação é compatível com a relação energia-momento para o fóton.

A equação de Schrödinger

Equações para as ondas de matéria podemos obter percorrendo o caminho no sentido contrário. Admitimos que, para as partículas da matéria são validas as relações de de Broglie

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad (4.8)$$

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (4.9)$$

Da relação energia-momento para a partícula decorre uma relação entre a frequência e o comprimento de onda para as ondas de matéria senoidais. Finalmente, procuraremos uma equação diferencial para a onda de de Broglie que seja compatível com a relação frequência-comprimento de onda.

Para uma partícula *relativística* livre, a relação energia-momento tem uma forma bastante parecida com a relação (4.7):

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4. \quad (4.10)$$

Substituindo E e p pelas expressões (4.8) e (4.9), obtemos a relação frequência-comprimento de onda

$$\frac{\nu^2}{c^2} - \frac{1}{\lambda^2} = \frac{m^2 c^2}{h^2}. \quad (4.11)$$

Consideremos uma onda senoidal ao longo do eixo x ,

$$\Phi = \Phi_0 \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda} - 2\pi \nu t\right), \quad (4.12)$$

onde Φ_0 é uma constante. Que equação diferencial satisfaz essa onda se a relação entre a frequência ν e o comprimento de onda for dada pela eq. (4.11)?

Calculando a segunda derivada da função de onda senoidal (4.12) com relação a t , encontramos que o operador diferencial $\partial^2/\partial t^2$ “devolve” a função de onda multiplicada por $-4\pi^2\nu^2$:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Phi = -4\pi^2 \nu^2 \Phi. \quad (4.13)$$

De modo análogo, o resultado da aplicação do operador de Laplace ∇^2 a função Φ será a mesma função multiplicada por $-4\pi^2/\lambda^2$:

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Phi. \quad (4.14)$$

Subtraindo a eq. (4.14) da eq. (4.13) multiplicada por $1/c^2$ e, depois, usando a eq. (4.11), encontramos

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} - \nabla^2 \Phi = -4\pi^2 \left(\frac{\nu^2}{c^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) \Phi = -4\pi^2 \frac{m^2 c^2}{h^2} \Phi.$$

A conclusão é que a onda senoidal Φ satisfaz a equação

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} - \nabla^2 \Phi + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \Phi = 0, \quad (4.15)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π ,

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad (4.16)$$

e também é chamada *constante de Planck*. Certas propriedades da equação (4.15) e das relações (4.10) e (4.11) impediram que (4.15) se tornasse uma versão relativística da equação de Schrödinger. Uma dessas propriedades a presença de estados de energia negativa de módulo arbitrariamente grande.

A equação (4.6) também é quadrática em ν mas isso não gera problemas com a interpretação de equações como (4.2) na física *clássica*. O problema com as energias negativas surge na tentativa de tratar a eq. (4.15) como uma equação para a onda de de Broglie.

4.2.3 A equação de Schrödinger

As relações energia-momento e frequência-comprimento de onda

Consideremos agora uma partícula não relativística livre. Da relação entre a energia da partícula E e o momento linear \mathbf{p} ,

$$E = \frac{p^2}{2m}, \quad (4.17)$$

obtivemos a relação entre a frequência ν e o comprimento de onda λ para uma onda harmônica:

$$h\nu = \frac{h^2}{2m} \cdot \frac{1}{\lambda^2}, \quad (4.18)$$

Esta equação, chamada equação de Klein-Gordon, foi proposta em 1927, um ano depois da equação de Schrödinger.

Com efeito, as equações (4.10) e (4.11) são quadráticas em E e p , correspondentemente. A eq. (4.10) possui duas raízes,

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}.$$

A presença dessas energias negativas no espectro do sistema é, obviamente, inaceitável (a partícula poderia se tornar uma fonte inesgotável de energia, “caindo” para estados com energia mais baixa).

A equação de Schrödinger

ou, ainda,

$$\nu\lambda^2 = \frac{h}{2m}, \quad (4.19)$$

Essa relação é diferente da relação frequência-comprimento de onda para as ondas eletromagnéticas (1.1). Lembramos que

$$v = \nu\lambda \quad (4.20)$$

é a velocidade de propagação de uma cresta da onda periódica. Para as ondas eletromagnéticas no vácuo, o produto $\lambda\nu$ é uma constante. No entanto, para as ondas da matéria obtemos da equação

$$v = \nu\lambda = \frac{h}{2m} \cdot \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{h}{2m}}\nu. \quad (4.21)$$

As ondas de frequência maior serão “mais rápidas” e as da frequência menor “mais lentas”.

Porque uma equação linear?

Porem, as experiências de Davisson-Germer foram feitas em 1927 enquanto a equação de Schrödinger foi proposta em 1926.

Qual é forma da equação que governa a propagação dessas ondas? Seria natural buscar uma equação diferencial *linear*. A interferência de ondas governadas por equações lineares é conhecida da física clássica. Se as ondas propostas por de Broglie realmente “existem”, elas poderiam se revelar em um padrão de interferência de elétrons em experiências apropriadas. A interferência dos elétrons nas experiências de Davisson-Germer e Thomson seguía o padrão da interferência de raios X com o mesmo comprimento de onda, observada nas experiências de Bragg.

A equação de Schrödinger

Seja $\Psi(\mathbf{r}, t)$ a função de onda de de Broglie associada a uma micropartícula de massa m e com momento linear \mathbf{p} . Se a partícula for livre (isto é, a força resultante sobre a partícula for igual a zero), o momento linear da partícula \mathbf{p} será constante no tempo. A onda de de Broglie será uma onda plana cujo

vetor de onda \mathbf{k} terá a direção e o sentido do vetor \mathbf{p} enquanto o número de onda $k = |\mathbf{k}|$ será dado por

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (4.22)$$

Usando essa equação e a equação de de Broglie (4.9), exprimimos o vetor de onda \mathbf{k} em termos do momento linear \mathbf{p} :

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{h} \mathbf{p} = \frac{1}{\hbar} \mathbf{p}. \quad (4.23)$$

A relação frequência-comprimento de onda (4.18) podemos reescrever na forma de uma relação entre a frequência e o número de onda:

$$2\pi\nu - \frac{\hbar}{2m} k^2 = 0. \quad (4.24)$$

Obviamente,

$$\left(\hbar(2\pi\nu) - \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (4.25)$$

Supondo que Ψ é senoidal (assim como Φ , eq. (4.12), obtivemos, usando as equações (4.14) e (4.16)

$$\hbar(2\pi\nu)\Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.26)$$

No primeiro temos a *primeira* potência de ν . Se fosse a segunda potência, poderíamos usar a eq. (4.13). Mas a *primeira* derivada de uma função senoidal não é proporcional à própria função! Precisamos de uma função $\Psi(\mathbf{r}, t)$ que representa uma *onda plana* com uma frequência dada ν , isto é,

- depende de \mathbf{r} e t somente através da diferença $\xi = 2\pi\nu t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$,
- é periódica em ξ ,

e, além disso

- possui derivadas parciais proporcional a própria função,
- satisfaz a equação

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.27)$$

A equação de Schrödinger

Uma função com essas propriedades é dada por

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = C \exp[-i(2\pi\nu t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})], \quad (4.28)$$

em que C é uma constante complexa arbitrária. Verifica-se que

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = 2\pi\nu \Psi(\mathbf{r}, t),$$

portanto a função (4.28) satisfaz a equação diferencial linear

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.29)$$

Esta é a equação de Schrödinger para uma partícula livre. A onda plana (4.28) é uma solução para a eq. (4.29). Usando as relações de Einstein (4.8) e de Broglie (4.9) podemos reescrevê-la na forma

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = C \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\right]. \quad (4.30)$$

Partícula em um campo de forças

Consideremos uma partícula submetida a uma força externa que depende somente do vetor posição da partícula \mathbf{r} . Na mecânica de Newton a força é um conceito fundamental, mas na mecânica quântica ela não é a grandeza comumente usada na descrição das interações. Quando as forças admitem energia potencial é mais conveniente usar essa função do que as próprias forças. Vamos nos limitar às situações quando a energia potencial existe. Uma tradição é referir-se a essa energia simplesmente como “potencial”. Para uma partícula clássica em um campo de forças que admitem potencial, a energia total do sistema E é a soma da energia cinética e da energia potencial $V(\mathbf{r}, t)$ (o potencial pode depender do tempo). A equação de Schrödinger para uma partícula em um potencial é

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.31)$$

Sistemas de partículas

Consideremos um sistema de N partículas. Indiquemos por m_i , \mathbf{r}_i e \mathbf{p}_i a massa, o vetor posição e o momento linear da n -ésima partícula ($n = 1, 2, \dots, N$). Suponhamos que as interações entre as partículas do sistema e as forças externas podem ser descritas em termos de um potencial, $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$. A equação de Schrödinger para o sistema tem a forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = - \sum_{n=1} \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t), \quad (4.32)$$

onde ∇ indica o gradiente em relação às coordenadas da n -ésima partícula,

$$\nabla_n = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x_n} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y_n} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z_n}.$$

4.2.4 Duas propriedades da equação de Schrödinger

Duas propriedades importantes da equação de Schrödinger são óbvias.

- A equação de Schrödinger contém i . As soluções são, geralmente, complexas.

As soluções da equação de Schrödinger são essencialmente complexas.

- A equação de Schrödinger é uma equação linear homogênea. Portanto, para esta equação é válido o princípio da superposição.

Se Ψ_1 e Ψ_2 são duas soluções da equação de Schrödinger e c_1, c_2 são duas constantes complexas, então $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ também é uma solução para a equação.

4.3 A função de onda

A equação de Schrödinger para um sistema possui várias soluções. Uma solução da equação de Schrödinger é chamada *função de onda* se ela representa uma possível evolução do estado do sistema no tempo. As informações sobre o

A equação de Schrödinger

comportamento do sistema que a mecânica quântica pode oferecer podem ser obtidas a partir da função de onda. Porém, precisamos encontrar respostas para as perguntas a seguir.

1. Que condição adicional uma solução da equação de Schrödinger precisa satisfazer para que pudéssemos considerá-la uma função de onda?
2. Que tipo de informações sobre o comportamento do sistema podemos “extrair” da função de onda?
3. Que tipo de procedimentos usaremos para extrair as informações?

As respostas para essas perguntas na mecânica quântica são baseadas na interpretação da função de onda proposta por Max Born em 1927.

4.3.1 Interpretação de Born para a função de onda

Born propôs uma *interpretação probabilística* para a função de onda. O mérito dessa interpretação é que ela é compatível com a dualidade onda-partícula observada no comportamento de micropartículas.

Consideremos uma partícula com função de onda $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Segundo Born, a função

$$P(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (4.33)$$

em cada instante de tempo t representa a *densidade de probabilidade* de encontrar a partícula em uma vizinhança do ponto \mathbf{r} . Mais precisamente, seja R uma região no espaço e suponhamos que o objetivo de uma certa experiência é determinar se, no instante t , a partícula se encontra na região R , ou não. Então, a probabilidade de encontrar a partícula na região R será dada pela integral de $P(\mathbf{r}, t)$ na região R ,

$$P_R(t) = \iiint_R P(\mathbf{r}, t) dx dy dz = \iiint_R |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dx dy dz. \quad (4.34)$$

Mesmo quando a função de onda é conhecida, não podemos decidir sobre o resultado de uma experiência particular antes de fazê-la. No geral, podemos encontrar a partícula na região R (“resultado positivo”), mas podemos encontrá-la fora desta região (“resultado negativo”) também. O que a mecânica quântica oferece é apenas a probabilidade: uma estimativa para a frequência do “resultado positivo” em uma grande série de medidas feitas sempre com o sistema (ou com sistemas idênticos) no mesmo estado.

Sendo a probabilidade de encontrar a partícula no espaço inteiro igual a 1, em cada instante t tem que ser válida a relação¹⁰

$$\iiint |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dx dy dz = 1. \quad (4.35)$$

Uma função que satisfaz a condição (4.35) é chamada *função normalizada*.

Somente soluções normalizadas da equação de Schrödinger admitem a interpretação de Born.

É suficiente verificar a condição (4.35) em um único instante t_0 , pois, devido a *conservação da probabilidade* na teoria de Schrödinger, uma solução da equação de Schrödinger satisfaz a condição (4.35) para todo t , se ela satisfaz a condição para um único valor de t . Mostraremos como obter uma função normalizada a partir de uma função normalizável.

4.3.2 Normalização da função de onda

Seja $\Psi(\mathbf{r}, t)$ uma solução para a equação de Schrödinger (4.31). Suponhamos que, para $t = t_0$ a função é *normalizável*, isto é, a integral

$$\iiint |\Psi(\mathbf{r}, t_0)|^2 dx dy dz \quad (4.36)$$

¹⁰Omitimos o símbolo da região de integração em integrais triplas quando essa região é o espaço inteiro, de modo que

$$\iiint |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dx dy dz \equiv \iiint_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dx dy dz.$$

A equação de Schrödinger

existe. Segundo o princípio de superposição, qualquer que seja o valor da constante complexa c , a função

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{r}, t) = c\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (4.37)$$

será uma solução da equação de Schrödinger. Mostraremos que, para certos valores de c , esta solução satisfaz a condição de normalização em t_0 .

Com efeito, usando a propriedades da integral, temos

$$\begin{aligned} \iiint |\tilde{\Psi}(\mathbf{r}, t_0)|^2 dx dy dz &= \iiint |c\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dx dy dz \\ &= |c|^2 \iiint |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dx dy dz \end{aligned}$$

e a equação

$$\iiint |\tilde{\Psi}(\mathbf{r}, t_0)|^2 dx dy dz = 1 \quad (4.38)$$

podemos reescrever na forma

$$|c|^2 \iiint |\Psi(\mathbf{r}, t_0)|^2 dx dy dz = 1. \quad (4.39)$$

Finalmente, escolhemos qualquer valor de c que satisfaz (4.40), por exemplo, o valor positivo

$$c = \frac{1}{\sqrt{\iiint |\Psi(\mathbf{r}, t_0)|^2 dx dy dz}}, \quad (4.40)$$

Exemplo 4.1. O oscilador harmônico quântico é um dos sistemas unidimensionais que serão tratados nas próximas aulas. A equação de Schrödinger para um oscilador com massa m e constante k tem a forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + \frac{k}{2} x^2 \Psi(x, t) \quad (4.41)$$

e a função de onda do estado fundamental (o estado de menor energia) do oscilador harmônico é dada por

$$\Psi(x, t) = C \exp \left[-\frac{\sqrt{km}}{2\hbar} x^2 - \frac{i}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} t \right], \quad (4.42)$$

onde C é uma constante. Ache um valor adequado para a constante de normalização C .

Solução. Substituindo (4.42) na condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1, \quad (4.43)$$

temos

$$|C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{\sqrt{km}}{\hbar} x^2 \right] dx = 1. \quad (4.44)$$

Pondo

$$x = \frac{\hbar^{1/2}}{(km)^{1/4}} u,$$

encontramos

$$|C|^2 \frac{\hbar^{1/2}}{(km)^{1/4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = 1. \quad (4.45)$$

Avaliando a integral gaussiana

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} = \pi^{1/2},$$

encontramos

$$\frac{\hbar^{1/2}}{(km)^{1/4}} |C|^2 = 1. \quad (4.46)$$

Um valor apropriado para a constante é

$$C = \frac{(km)^{1/8}}{\hbar^{1/4}}. \quad (4.47)$$

4.3.3 Conservação da probabilidade

Dada uma função de onda, podemos determinar, além da densidade de probabilidade $P(\mathbf{r}, t)$, uma função vetorial da posição da partícula e do tempo: a densidade de corrente de probabilidade $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$. As duas funções satisfazem a *equação de continuidade*

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (4.48)$$

Essa equação exprime a *conservação da probabilidade*, uma lei que garante a consistência da interpretação de Born para a função de onda. Mostraremos que da equação de Schrödinger decorre uma equação da forma (4.48) e

A equação de Schrödinger

encontraremos uma expressão para a densidade de corrente de probabilidade $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$.

Seja $\Psi(\mathbf{r}, t)$ uma função de onda. Multiplicamos a equação de Schrödinger por $\Psi^*(\mathbf{r}, t)$

$$i\hbar\Psi^*(\mathbf{r}, t)\frac{\partial\Psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla^2\Psi(\mathbf{r}, t) + \Psi^*(\mathbf{r}, t)V(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.49)$$

e subtraindo dessa equação a equação conjugada,

$$-i\hbar\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}(\mathbf{r}, t)\frac{\partial\Psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) + \Psi^*(\mathbf{r}, t)V(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t). \quad (4.50)$$

obtemos

$$\begin{aligned} & i\hbar\left[\Psi^*(\mathbf{r}, t)\frac{\partial\Psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial\Psi^*}{\partial t}(\mathbf{r}, t)\frac{\partial\Psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t)\right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\Psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla^2\Psi(\mathbf{r}, t) - \nabla^2\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)\right]. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Mas

$$\Psi^*(\mathbf{r}, t)\frac{\partial\Psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial\Psi^*}{\partial t}(\mathbf{r}, t)\frac{\partial\Psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t}P(\mathbf{r}, t), \quad (4.52)$$

enquanto

$$\begin{aligned} & \Psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla^2\Psi(\mathbf{r}, t) - \nabla^2\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) \\ &= \nabla \cdot [\Psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\Psi(\mathbf{r}, t) - \nabla\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)]. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Substituindo (4.52) e (4.53) na eq. (4.51), obtemos

$$i\hbar\frac{d}{dt}P(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla \cdot [\Psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\Psi(\mathbf{r}, t) - \nabla\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)]. \quad (4.54)$$

Finalmente, dividindo ambos os membros da equação por $i\hbar$, indicando

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2mi}[\Psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\Psi(\mathbf{r}, t) - \nabla\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)], \quad (4.55)$$

e transferindo o termo no segundo membro da equação para o primeiro membro, obtemos (4.48).

Consideremos uma região limitada R no espaço. Integrando ambos os membros da eq. (4.48) sobre a região, obtemos

$$\frac{d}{dt} \iiint_R P(\mathbf{r}, t) dx dy dz + \iiint_R \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) dx dy dz = 0. \quad (4.56)$$

Trocando a ordem da integração e da derivação no primeiro termo, encontramos que ele representa a taxa de variação da probabilidade de encontrar a partícula na região R :

$$\frac{d}{dt} \iiint_R P(\mathbf{r}, t) dx dy dz = \frac{d}{dt} P_R(t). \quad (4.57)$$

O segundo membro da eq. (4.56) podemos reescrever, usando o teorema de Gauss, na forma de uma integral sobre a superfície S que limita a região R :

$$\iiint_R \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) dx dy dz = \iint_S \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \cdot d\boldsymbol{\sigma}. \quad (4.58)$$

A integral de superfície nesta equação exprime o fluxo (para fora) do campo vetorial \mathbf{J} através da superfície S . Substituindo 4.57) e (4.58) na equação (4.56), obtemos

$$\frac{d}{dt} P_R(t) + \iint_S \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \cdot d\boldsymbol{\sigma} = 0. \quad (4.59)$$

A equação (4.59) nos diz que a taxa de variação da probabilidade de encontrar a partícula na região R é igual ao fluxo para dentro da densidade de corrente de probabilidade \mathbf{J} através da superfície que limita a região. A probabilidade não pode ser “gerada” nem “destruída mas apenas “transportada” no espaço.

4.4 Equação de Schrödinger independente do tempo

4.4.1 Separação de variáveis

Se o potencial for independente do tempo, podemos tentar resolver a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (4.60)$$

A equação de Schrödinger

utilizando um método eficiente na resolução de problemas que envolvem equações diferenciais parciais lineares homogêneas, a *separação de variáveis*. Procuraremos soluções que possuem a forma de um produto,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = f(t)\psi(\mathbf{r}). \quad (4.61)$$

Substituindo (4.61) na eq. (4.60) e dividindo ambos os membros da equação por $\Psi(\mathbf{r}, t)$, encontramos

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \cdot \frac{d}{dt}f(t) = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \right]. \quad (4.62)$$

O primeiro membro dessa equação não depende de \mathbf{r} e o segundo membro não depende de t . Então, ambos são iguais a uma constante E :

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \cdot \frac{d}{dt}f(t) = E = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \right]. \quad (4.63)$$

A função $\Psi(\mathbf{r}, t)$, eq. (4.61) é uma solução da equação de Schrödinger se, e somente se, as funções $f(t)$ e $\psi(\mathbf{r})$ satisfazem as equações

$$i\hbar \frac{d}{dt}f(t) = Ef(t), \quad (4.64)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (4.65)$$

A solução geral da primeira equação é

$$f(t) = Ae^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \quad (4.66)$$

onde A é uma constante arbitrária. A equação (4.65) é chamada *equação de Schrödinger independente do tempo*. Para um sistema em três dimensões, esta equação é uma equação diferencial parcial. Para uma partícula em uma dimensão, a equação é uma equação diferencial linear ordinária (mas, geralmente, nem todos os coeficientes da equação são constantes).

A equação de Schrödinger independente do tempo, como, também, a equação (4.64), contém um parâmetro: a constante de separação E . Qualquer que seja o valor do parâmetro, a solução (4.66) da eq. (4.64) tem módulo

constante¹¹. Para que a solução (4.61) da equação de Schrödinger seja uma equação de onda, a solução da equação de Schrödinger independente do tempo $\psi(\mathbf{r})$ tem que ser uma solução normalizável. Porém, a equação de Schrödinger independente do tempo não possui soluções normalizáveis para todos os valores do parâmetro E . Em alguns casos (a partícula livre é um exemplo!), a equação (4.65) não possui soluções normalizadas

4.4.2 Partícula livre

Consideremos uma partícula livre na reta. Aplicando a técnica de separação de variáveis à equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t), \quad (4.67)$$

encontramos a equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x). \quad (4.68)$$

Para qualquer valor (não nulo) do parâmetro, esta equação possui um par linearmente independente de soluções,

$$\psi_{E,\pm}(x) = \exp\left(\pm i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right). \quad (4.69)$$

Estas soluções não são normalizáveis para nenhum valor de E , portanto às soluções de equação de Schrödinger da forma

$$\Psi(x, t) = A \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \psi_{E,\pm}(x) \quad (4.70)$$

a interpretação de Born não é diretamente aplicável. No entanto, para valores positivos de E , as referidas soluções da equação de Schrödinger representam ondas periódicas planas:

$$\Psi(x, t) = A \exp\left[-i \left(\frac{E}{\hbar} t \mp i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right)\right] \quad (4.71)$$

¹¹É uma propriedade esperada, já que a densidade de probabilidade é conservada segundo a equação (4.48).

A equação de Schrödinger

que se propagam para a direita e para a esquerda, correspondentemente. Com efeito, as funções (4.70) podem ser reescritas na forma

$$\Psi(x, t) = A \exp \left[-2\pi i \left(\nu t \mp \frac{x}{\lambda} \right) \right], \quad (4.72)$$

onde

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}. \quad (4.73)$$

Reconhecemos as relações de de Broglie nas equações (4.73) interpretando o parâmetro de separação E como sendo o valor de energia da partícula quântica. Com efeito, para uma partícula livre, o módulo do momento linear é igual a

$$p = \sqrt{2mE} \quad (4.74)$$

Não foi surpreendente que conseguimos reproduzir as relações (4.73) resolvendo a equação de Schrödinger para a partícula livre porque foi mostrada antes a compatibilidade da equação de Schrödinger (para uma partícula livre) com as relações de de Broglie. Mas um resultado importante é que o valor do parâmetro de separação E faz o papel da energia da partícula. Sempre quando o potencial na equação de Schrödinger independe do tempo, podemos aplicar a técnica de separação de variáveis. Por analogia com o caso da partícula livre, o parâmetro de separação E é interpretado como sendo a energia do sistema.

As soluções do tipo onda plana (4.71) não são normalizáveis. As funções de onda da partícula livre são superposições apropriadas de ondas planas. No entanto, as próprias ondas planas (4.71) são frequentemente chamadas “funções de onda” também.

4.4.3 Estados estacionários

Soluções normalizadas da equação de Schrödinger independente do tempo existem para certos sistemas. Um exemplo de sistema em uma dimensão é o oscilador harmônico. A equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{k}{2} x^2 \psi(x) = E \psi(x), \quad (4.75)$$

possui soluções normalizadas para os valores positivos do parâmetro E dadas pela equação

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.76)$$

Suponhamos que $\psi(\mathbf{r})$ é uma solução normalizada da equação (4.65) para um dado valor do parâmetro E , isto é, uma solução que satisfaz a equação

$$\iiint |\psi(\mathbf{r})| dx dy dz = 1. \quad (4.77)$$

A função

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\psi(\mathbf{r}) \quad (4.78)$$

será uma solução normalizada da equação de Schrödinger (4.31) e, deste modo, uma possível função de onda do sistema. Calculando a densidade de probabilidade encontramos que ela não depende do tempo,

$$P(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (4.79)$$

Se a densidade de probabilidade independe do tempo dizemos que o sistema está em um *estado estacionário*. A função de onda de uma partícula em um estado estacionário tem a forma de produto (4.78) de uma função do tempo e de uma função que depende apenas das coordenadas da partícula. Um sistema em um estado estacionário não está em repouso: a energia cinética é positiva e o valor do momento angular total pode ser positivo.

Por analogia com a partícula livre, podemos interpretar o valor do parâmetro E na equação de Schrödinger independente do tempo como sendo a energia do sistema no estado estacionário correspondente.

4.5 Conclusões

- A equação de Schrödinger governa a evolução da função de onda do sistema quântico.

A equação de Schrödinger

- A equação de Schrödinger para uma partícula livre é compatível com as relações de de Broglie.
- A equação de Schrödinger é uma equação diferencial linear homogênea. Para as soluções da equação é válido o Princípio de superposição.
- O quadrado do módulo da função de onda (propriamente normalizada) é interpretado como densidade de probabilidade.
- Quando o potencial independe do tempo, podemos usar na resolução da equação de Schrödinger a técnica de separação de variáveis.
- A equação de Schrödinger independente do tempo é uma equação diferencial linear homogênea. Esta equação contém um parâmetro: a constante de separação de variáveis E .
- O parâmetro E é interpretado na mecânica quântica como energia do sistema.
- A equação de Schrödinger independente do tempo não possui soluções normalizadas para todos os valores de E , mas, no máximo, para um conjunto discreto de valores de energia.
- Dada uma solução normalizada da equação de Schrödinger independente do tempo, podemos obter a função de onda de um estado estacionário do sistema, isto é, um estado no qual a densidade de probabilidade não depende do tempo.

4.6 Resumo

Apresentamos justificativas teóricas para a equação de Schrödinger. Introduzimos a equação de Schrödinger e a interpretação da função de onda, proposta por Born. Tratamos o problema da normalização de uma solução da equação de Schrödinger. Mostramos a conservação da probabilidade na teoria

de Schrödinger. Usando o método de separação de variáveis, introduzimos a equação de Schrödinger independente do tempo. Construímos funções de onda de estados estacionários e estudamos as propriedades desses estados.

4.7 Glossário

- densidade de probabilidade
- densidade de corrente de probabilidade
- equação de Schrödinger
- equação de Schrödinger independente do tempo
- estado estacionário
- função de onda
- normalização

4.8 Atividades

ATIV. 4.1. Mostre por diferenciação que a função definida pela equação (4.42) é uma solução da equação de Schrödinger (4.41).

ATIV. 4.2. Mostre que, para um sistema unidimensional, a densidade linear de probabilidade

$$P(x, t) = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) \quad (4.80)$$

e o *fluxo de probabilidade*

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \Psi^*(x, t) \frac{d\Psi}{dx}(x, t) - \left[\frac{d\Psi^*}{dx}(x, t) \right] \Psi(x, t) \right\} \quad (4.81)$$

satisfazem a equação de continuidade

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) + \frac{d}{dx} j(x, t) = 0. \quad (4.82)$$

A equação de Schrödinger

ATIV. 4.3. Ache o valor de E para o qual a função

$$\psi(x) = \frac{(km)^{1/8}}{\hbar^{1/4}} \exp \left[-\frac{(km)^{1/2}}{2\hbar} x^2 \right] \quad (4.83)$$

é uma solução para a equação de Schrödinger independente do tempo para o oscilador harmônico,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{k}{2} x^2 \psi(x) = E \psi(x). \quad (4.84)$$

4.9 Referências

1. EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979.
2. GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica*. São Paulo: Pearson, 2011.
3. GASIOROWICZ, S. *Quantum physics*. Third edition. New York: Wiley, 2003.
4. GREINER, W. *Quantum Mechanics: An Introduction*. Berlin: Springer-Verlag, 2000.