

**Maria Inês Barbosa de Carvalho**

## **Equação de Schrödinger**

Apontamentos para a disciplina  
**Física dos Estados da Matéria**  
2001/02

**Licenciatura em Engenharia Electrotécnica e de Computadores**  
**Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**

Para se descrever matematicamente o movimento de uma partícula como o electrão, é necessário definir-se uma função  $\psi = \psi(x, y, z, t)$  que está associada a uma onda não estacionária em três dimensões. Esta função, conhecida como **função de onda**, relaciona os aspectos corpusculares e ondulatórios do electrão. Na verdade, a intensidade da função de onda,  $|\psi|^2$ , representa a **densidade da probabilidade** de encontrar o electrão numa dada posição do espaço.

A função de onda  $\psi$  é governada pela equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + E_p\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

onde  $E_p$  é a energia potencial na região considerada,  $\hbar = h/2\pi$  e  $m$  é a massa da partícula associada com esta função de onda.  $\partial\psi/\partial t$  representa a *derivada parcial\** da função de onda em ordem ao tempo, e  $\nabla^2\psi$  é o chamado *laplaciano* de  $\psi$ . A sua expressão depende do sistema de coordenadas que estiver a ser utilizado. Em coordenadas cartesianas temos  $\nabla^2\psi = \partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2$ , onde  $\partial^2\psi/\partial x^2$  é a segunda derivada parcial de  $\psi$  em ordem a  $x$ .

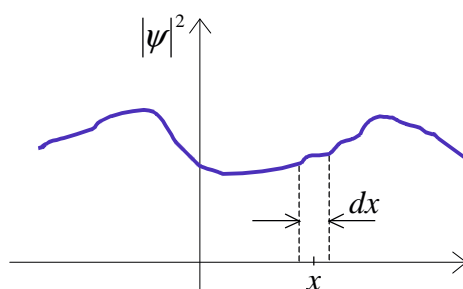
Em geral, a função de onda  $\psi$  depende das variáveis  $x, y, z$  e  $t$ , isto é,  $\psi = \psi(x, y, z, t)$ . Para simplificar a análise seguinte, iremos considerar que a variação de  $\psi$  com  $y$  e  $z$  é desprezável, e que temos  $\psi = \psi(x, t)$ . Neste caso, a equação de Schrödinger toma a forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + E_p\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

---

\* Seja  $f(x, y)$  uma função de duas variáveis. A derivada parcial de  $f$  em ordem a  $x$  é calculada admitindo que  $y$  é uma constante.

Se a energia potencial for conhecida, pode utilizar-se a equação de Shrödinger para se obter a função de onda. Como esta é uma equação diferencial, a sua solução geral depende de constantes de integração. Uma das condições que nos vai permitir determinar o valor dessas constantes está relacionada com o significado físico da função de onda. Na verdade, como já foi referido, a intensidade da função de onda representa a densidade de probabilidade de se encontrar a partícula numa dada posição. Admitamos que a figura seguinte mostra a variação da densidade de probabilidade em função da distância  $x$  para uma determinada partícula.



Sendo  $|\psi|^2$  uma densidade de probabilidade, podemos afirmar que a **probabilidade** de a partícula se encontrar num intervalo  $dx$  em torno da posição  $x$  é dada por  $|\psi|^2 dx$ . Isto significa que a probabilidade de a partícula se encontrar entre  $x_1$  e  $x_2$  é obtida de

$$\int_{x_1}^{x_2} |\psi|^2 dx$$

Obviamente, quando neste integral  $x_1 = -\infty$  e  $x_2 = +\infty$ , obtém-se a probabilidade de a partícula se encontrar algures no universo. Essa probabilidade tem que ser igual a 1! A condição

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$$

é conhecida como **condição de normalização** da função de onda.

## Caso I – Partícula livre

Uma partícula livre move-se sem sofrer a acção de qualquer força, ou sentir o efeito de qualquer energia potencial. Assim, a equação que governa a evolução da sua função de onda é obtida da equação de Schrödinger fazendo  $E_p = 0$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Esta equação tem como solução geral (verificar) a função

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

onde  $A$  e  $B$  são constantes de integração que podem ser determinadas a partir das condições iniciais, e  $\omega$  e  $k$  estão relacionados por

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

A função de onda encontrada representa a sobreposição de duas ondas de amplitude constante: uma que se propaga no sentido positivo do eixo dos  $xx$  ( $Ae^{-i(\omega t - kx)}$ ) e outra que se propaga no sentido contrário ( $Be^{-i(\omega t + kx)}$ ). A frequência angular destas duas ondas é  $\omega$ , e  $k$  é o seu número de onda (está relacionado com o comprimento de onda  $\lambda$  por  $k = 2\pi/\lambda$ ).

Foi referido atrás que a função de onda deveria ser normalizada, isto é, deveria satisfazer a condição de normalização. Contudo, nesta situação isso não é possível. Admitamos que se está a estudar o comportamento de uma partícula livre que se desloca para a direita (sentido positivo do eixo dos  $xx$ ). Neste caso, a sua função de onda seria simplesmente  $Ae^{-i(\omega t - kx)}$ . É fácil verificar que nestas condições

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} A\bar{A} dx = A\bar{A} \int_{-\infty}^{\infty} dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx = \infty$$

O problema com a função de onda encontrada é o facto de atribuir igual probabilidade a todos os pontos do universo, o que claramente não é uma situação fisicamente aceitável. Neste caso a função de onda não deveria ser normalizada utilizando limites infinitos na condição de normalização.

De acordo com a relação de **de Broglie**, o comprimento de onda associado com uma partícula de massa  $m$  que se movimenta com uma velocidade  $v$  é  $\lambda = h/mv = h/p$ , onde  $p = mv$  é o momento linear (quantidade de movimento) da partícula. Isto significa que o número de onda associado a esta partícula é dado por  $k = p/\hbar$ . Por outro lado, como a partícula não tem energia potencial, a sua energia,  $E$ , será apenas energia cinética. Logo, temos  $E = mv^2/2 = p^2/2m$ , isto é,  $p = \sqrt{2mE}$ . Destas expressões pode facilmente concluir-se que a frequência angular e o número de onda associados a esta partícula dependem da energia  $E$  da seguinte forma

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

e

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

É interessante verificar que neste caso é possível separar a dependência da função de onda em  $x$  e em  $t$ :  $\psi(x, t) = \phi(t) \varphi(x)$ , onde

$$\phi(t) = e^{-i\omega t} = e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$$

e

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}.$$

Substituindo  $\psi(x, t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \varphi(x)$  na equação de Schrödinger, obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = E \varphi$$

Deve ser notado que nesta equação as derivadas parciais foram substituídas por derivadas ordinárias\*.

Apesar de se ter obtido esta equação para o caso em que a energia potencial é nula, vamos admitir que a equação que governa a evolução da função  $\varphi(x)$  quando  $E_p \neq 0$  tem uma forma semelhante à anterior:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + E_p \varphi = E \varphi$$

Esta equação é conhecida como a equação de Schrödinger independente do tempo. Deve ser referido que esta equação é válida apenas quando a energia potencial é não dependente do tempo, isto é, quando  $E_p = E_p(x)$ .

Obviamente pode utilizar-se esta equação para encontrar a função de onda no caso de se conhecer a energia potencial. Para além de satisfazer a equação de Schrödinger e a condição de normalização, a função de onda deve ser uma função *bem comportada*, ou seja, tanto  $\varphi$  como  $d\varphi/dx$  devem ser

- finitas
- contínuas

---

\* A função  $\varphi$  só depende da variável  $x$ .

Como veremos, estas condições vão dar origem ao aparecimento das chamadas **condições fronteira**, as quais irão permitir determinar as constantes de integração existentes na expressão da solução geral da equação de Shrödinger.

## Caso II – Partícula num potencial constante

Consideremos agora a situação de uma partícula sujeita a uma energia potencial constante,  $E_{po}$ , numa dada região do espaço. Na presença de uma energia potencial constante, a partícula não sofre a acção de nenhuma força e, conseqüentemente, o seu movimento não se altera, exactamente como se a partícula fosse livre. No entanto, como neste caso a sua energia potencial não é nula, a sua energia cinética será igual a

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = E - E_{po}$$

ou seja,

$$p = \sqrt{2m(E - E_{po})}$$

onde  $E$  é a energia total da partícula e  $m$  a sua massa.

Substituindo  $E_p = E_{po}$  na equação de Schrödinger, obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + E_{po} \varphi = E \varphi$$

ou seja,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = (E - E_{po}) \varphi$$

Esta equação é idêntica à equação correspondente a energia potencial nula, excepto pelo facto de aparecer agora no segundo membro o coeficiente  $(E - E_{po})$  a substituir  $E$ . Como vimos atrás, este resultado deveria ser esperado, porque o coeficiente referido representa a energia cinética da partícula. Aproveitando os resultados obtidos para o caso de uma partícula livre, podemos afirmar que neste caso a função  $\varphi(x)$  é também dada por

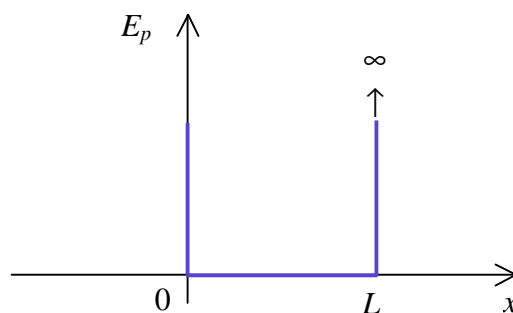
$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

onde

$$k = \frac{\sqrt{2m(E - E_{po})}}{\hbar}$$

### Caso III – Partícula numa caixa

Consideremos agora uma partícula que se move livremente no interior de uma caixa unidimensional de lado  $L$  e paredes perfeitamente rígidas e elásticas (as colisões da partícula com as paredes são elásticas). As paredes desta caixa são obviamente uma barreira ao movimento da partícula. Atendendo a que, por convenção, energias potenciais positivas referem-se a fenómenos repulsivos, podemos associar o efeito destas paredes a energias potenciais positivas infinitas. Por outro lado, como se admite que a partícula se move livremente no interior da caixa, a energia potencial nessa região deverá ser zero. Esta situação pode ser ilustrada pela figura seguinte





De acordo com a filosofia clássica, uma partícula no interior de uma caixa como esta iria simplesmente mover-se de um lado para o outro, sem estar sujeita a qualquer discretização da sua energia. Como veremos, a situação é muito diferente quando se analisa este problema usando a mecânica quântica.

Admitamos que a partícula tem massa  $m$ , energia  $E$  e momento  $p = \sqrt{2mE}$ . Como a energia potencial para  $0 < x < L$  é zero, podemos afirmar que a função  $\varphi(x)$  nessa região é a que está associada a uma partícula livre:

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

onde  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ .

Obviamente, a partícula não pode estar localizada no exterior da caixa, o que significa que a função de onda toma o valor zero nessa região. Como a função de onda é uma função contínua, isto obriga a que

$$\begin{aligned}\varphi(0) &= 0 \\ \varphi(L) &= 0\end{aligned}$$

Estas duas expressões (*condições fronteira*), vão permitir determinar o valor das constantes  $A$  e  $B$ . Efectivamente, substituindo a função  $\varphi(x)$  encontrada nas expressões acima, leva a

$$A + B = 0$$

$$Ae^{i\frac{\sqrt{2mEL}}{\hbar}} + Be^{-i\frac{\sqrt{2mEL}}{\hbar}} = 0$$

o que permite concluir que  $B = -A$  e \*

$$A \sin\left(\frac{\sqrt{2mEL}}{\hbar}\right) = 0$$

As soluções não triviais desta equação são obtidas quando  $\sin(\sqrt{2mEL}/\hbar) = 0$ , isto é, quando

$$\frac{\sqrt{2mEL}}{\hbar} = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

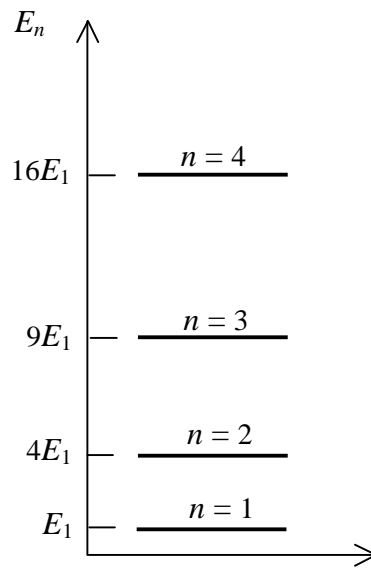
o que significa que a energia da partícula em causa pode tomar apenas os valores

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Como pode ser facilmente verificado, a energia da partícula cresce com  $n$ . O valor menos elevado é obtido da equação anterior substituindo  $n$  por 1, sendo igual a  $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$ . O estado da partícula correspondente a este valor de  $n$  é conhecido como estado base. O primeiro estado excitado está associado com  $n = 2$ , e tem uma energia quatro vezes mais elevada do que a energia do estado base. A figura seguinte mostra o diagrama de níveis de energia para a partícula considerada.

---

\*  $\sin(y) = (e^{iy} - e^{-iy})/2i$



A função de onda correspondente a estes valores de energia é

$$\psi_n(x, t) = 2iAe^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

A constante  $A$  pode ser determinada através da condição de *normalização* da função de onda. Na verdade, sendo a distribuição de probabilidade da localização da partícula dada por  $|\psi_n(x, t)|^2$ , devemos garantir que

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

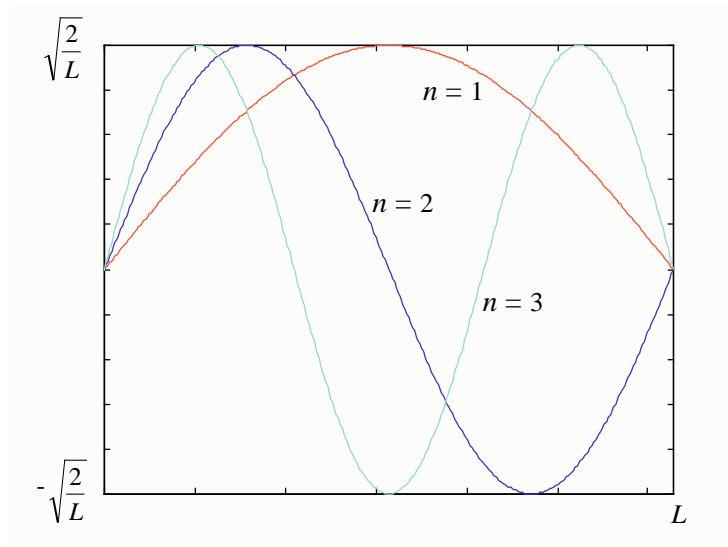
Substituindo a função de onda encontrada na equação anterior, leva a

$$|2iA| = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Admitindo que  $iA$  é um número real positivo, teremos então  $2iA = \sqrt{2/L}$ ,

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

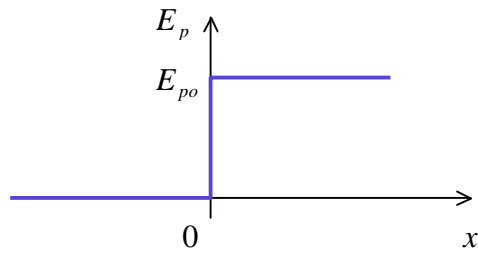
A figura seguinte mostra a variação de  $\varphi$  com  $x$  para alguns valores de  $n$ .



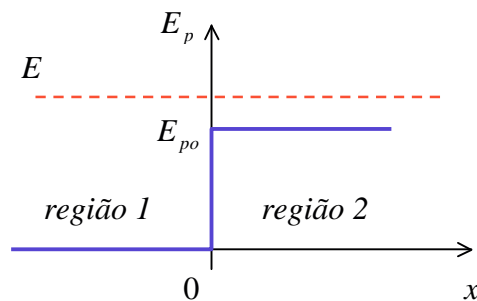
É interessante verificar que estas formas de onda são as obtidas para uma corda a vibrar com as extremidades fixas.

#### Caso IV – Degrau de potencial

Admitamos agora que uma partícula de massa  $m$  e energia  $E$  se desloca da esquerda para a direita numa região onde a energia potencial varia de acordo com a figura seguinte.



Começemos por considerar que a energia da partícula é superior a  $E_{p0}$ , isto é, que  $E > E_{p0}$ .



Classicamente, uma partícula nestas condições, ao entrar na região 2 ( $x > 0$ ), sofreria apenas uma redução da sua energia cinética, a qual passaria do valor  $E$  para o valor  $E - E_0$ . Isto significa que a probabilidade de existir uma reflexão da partícula em  $x = 0$  é nula. Contudo, se tratarmos o problema usando mecânica quântica, a situação é bastante diferente.

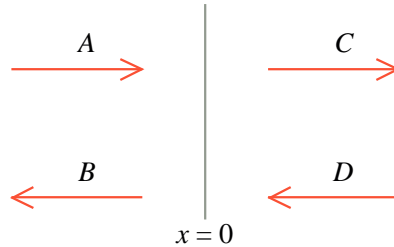
Seja  $\varphi_1(x)$  a função de onda associada à partícula para  $x \leq 0$  e  $\varphi_2(x)$  a função de onda para  $x > 0$ . Como foi verificado atrás, a solução geral para cada região é

$$\varphi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$

e

$$\varphi_2(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x}$$

onde  $k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$  e  $k_2 = \sqrt{2m(E - E_{po})}/\hbar$ , e  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , e  $D$  são constantes a determinar.  $Ae^{ik_1x}$  e  $Ce^{ik_2x}$  representam ondas que se propagam no sentido positivo do eixo do  $x$ , enquanto que  $Be^{-ik_1x}$  e  $De^{-ik_2x}$  se propagam no sentido contrário.



Na situação que estamos a analisar,  $Ae^{ik_1x}$  está associado à onda incidente,  $Be^{-ik_1x}$  a uma onda reflectida na interface e  $Ce^{ik_2x}$  à onda transmitida. Isto significa que, neste caso, a onda que se propaga para a esquerda na região 2 não tem significado físico, ou seja, nas equações anteriores devemos ter  $D = 0$ . A relação entre as constantes  $A$ ,  $B$  e  $C$  pode agora ser determinada utilizando as condições fronteira apropriadas:  $\varphi$  e  $d\varphi/dx$  contínuas, isto é

$$\varphi_1(0) = \varphi_2(0)$$

e

$$\left. \frac{d\varphi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\varphi_2}{dx} \right|_{x=0}$$

Estas condições levam a  $A + B = C$  e  $k_1(A - B) = k_2C$ , de onde se chega facilmente a

$$B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A$$

e

$$C = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A$$

É costume definir-se o coeficiente de reflexão  $R$  como o quociente entre as densidades de probabilidade das ondas reflectida e incidente. Neste caso, temos

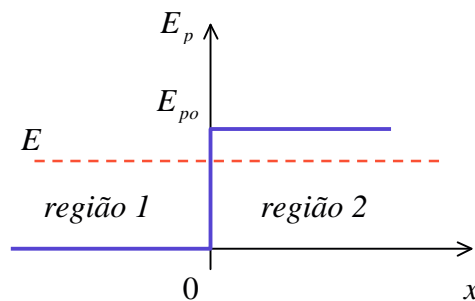
$$R = \frac{|Be^{-ik_1x}|^2}{|Ae^{ik_1x}|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left| \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right|^2 = \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2$$

Esta expressão pode ainda ser escrita na forma

$$R = \left( \frac{E}{E_{po}} \right)^2 \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{E_{po}}{E}} \right)^4$$

Como se pode observar, se  $E_{po} \neq E$ , o coeficiente de reflexão não é nulo, o que significa que existe uma probabilidade não nula de a partícula ser reflectida na interface. Desta expressão também se conclui que a probabilidade de reflexão é máxima ( $R=1$ ) quando  $E_{po} = E$ , e que é mínima ( $R=0$ ) quando  $E_{po} = 0$ .

A situação correspondente a  $E < E_{po}$  pode ser analisada de forma semelhante.



Neste caso, a mecânica clássica prevê que a probabilidade de a partícula ser reflectida seja de 100%, ou seja, a probabilidade de a partícula poder estar localizada na região 2 seria nula. Este problema também pode ser analisado utilizando as funções de onda para as duas regiões

$$\varphi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$

e

$$\varphi_2(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x}$$

onde  $k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$  e  $k_2 = \sqrt{2m(E - E_{po})}/\hbar$ . Como agora se tem  $E < E_{po}$ ,  $k_2$  é um número imaginário. Seja  $q_2 = ik_2 = \sqrt{2m(E_{po} - E)}/\hbar$ . A função de onda para a região 2 é então dada por

$$\varphi_2(x) = Ce^{q_2x} + De^{-q_2x}$$

A solução  $Ce^{q_2x}$  não é fisicamente aceitável pois toma valores infinitos à medida que  $x \rightarrow +\infty$ . Isso significa que na expressão anterior devemos colocar  $C = 0$ . Utilizando agora as condições fronteira adequadas, obtêm-se facilmente as relações

$$B = \frac{k_1 - iq_2}{k_1 + iq_2} A$$

e

$$D = \frac{2k_1}{k_1 + iq_2} A,$$

as quais corresponde o coeficiente de reflexão

$$R = \frac{|Be^{-ik_1x}|^2}{|Ae^{ik_1x}|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left| \frac{k_1 - iq_2}{k_1 + iq_2} \right|^2 = 1$$

Este resultado implica que efectivamente a probabilidade de a partícula ser reflectida é 100%. No entanto, isto não significa que a partícula não possa penetrar na região 2. Na verdade, a densidade de probabilidade nessa região é dada por

$$|\varphi_2|^2 = |De^{-q_2x}|^2 = |D|^2 e^{-2q_2x}$$



a qual é obviamente diferente de zero para valores de  $x$  diferentes de  $+\infty$ . O que se passa é que, sendo a densidade de probabilidade zero no infinito, podemos afirmar que a partícula nunca lá chega, ou seja, apesar de poder entrar na região 2, a partícula eventualmente deve regressar à região 1.

### Caso V – Átomo de hidrogénio

Apesar de ser um átomo com uma constituição muito simples, o átomo de hidrogénio é um sistema bastante mais complexo do que os estudados até agora. Para além de ser um sistema tridimensional (o que obriga à utilização da equação de Schrödinger a três dimensões), a energia potencial do seu electrão varia com a posição. A energia potencial é dada pela lei de coulomb, podendo ser escrita na forma

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

onde  $r$  é a distância ao centro do átomo. Se utilizarmos coordenadas cartesianas, teremos  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  e

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \varphi = E\varphi$$

onde  $\varphi = \varphi(x, y, z)$ . Esta é uma equação de derivadas parciais, de resolução claramente fora do âmbito desta disciplina. No entanto, convém referir que esta equação pode ser colocada numa forma bastante mais simples se for utilizado um sistema de coordenadas que aproveite a simetria da energia potencial. Neste caso, esse sistema de coordenadas seria o esférico! Quando as condições fronteira adequadas são aplicadas às funções de onda obtidas, chega-se à conclusão que são necessários 3 números para descrever o comportamento do electrão, de tal forma que uma

determinada função de onda passa a ser referida como  $\varphi_{nlm_l}$ . Os números  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  são os chamados números quânticos –  $n$  é o número quântico principal,  $l$  é o número quântico angular e  $m_l$  é o número quântico magnético.