

# Equação de Schrödinger e Suas Aplicações

André Luis Bonfim Bathista e Silva

Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo  
São Carlos – 2003

# 1 Introdução

Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961) publicou quatro trabalhos nos *Annales de Physique Leipzig* (1) nos quais desenvolveu a sua famosa Mecânica Quântica Ondulatória, cujo resultado principal é a equação para as órbitas estacionárias dos elétrons atômicos, a igualmente famosa equação de Schrödinger:

$$\nabla^2\Psi_{(x,y,z)} + \frac{\hbar^2}{2m}[E - V_{(x,y,z)}]\Psi_{(x,y,z)} = 0 \quad [1]$$

Em relação ao trabalho de Bohr, o trabalho de Schrödinger foi bem mais completo. Uma vez que prevê também o seguinte:

- *As autofunções são correspondentes a cada autovalor.*
- *Prevê o cálculo da probabilidade de um determinado estado.*
- *Prevê o cálculo da probabilidade de transição de um estado para outro.*
- *Calcula os momentos angulares orbitais.*

A equação de Schrödinger nada mais é que uma equação diferencial de segunda ordem, a qual podemos aplicar para um sistema como o átomo de  $^1\text{H}$  e calcularmos os seus níveis de energias correspondentes. Historicamente foi o primeiro sistema que Schrödinger tratou, onde os autovalores de energia são os mesmos que previstos por Bohr.

## 2 Construção da Equação de Schrödinger

Primeiramente temos que resolver um problema de dois corpos. Neste caso, podemos reduzir o sistema de dois corpos a um sistema de um corpo (2), considerando a massa reduzida do sistema:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad [2]$$

Este é o termo que é introduzido na equação Schrödinger e podemos adquiri-lo através do cálculo do centro de massa e para acharmos o centro de massa temos que fazer a seguinte igualdade  $m_1 r_1 = m_2 r_2$  e se variarmos  $r$  logo teremos o centro de massa. Considerando  $m_2 \gg m_1$

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad [3]$$

$$r = r_1 + r_2 \quad [4]$$

$$r_1 = r - r_2 ; r_2 = r - r_1 \quad [4.1]$$

Substituindo [4.1] em [3] obtemos,

$$r_1 = \frac{m_2}{m_2 + m_1} r \text{ e } r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad [5]$$

Como o próton e o elétron estão translacionando e girando com velocidades próprias. Podemos obter a expressão da energia cinética total do sistema e a velocidade angular.

$$E_K = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} \quad [6]$$

$$\omega = \frac{v_1}{r_1} \text{ e } \omega = \frac{v_2}{r_2}$$

$$E_K = \frac{1}{2} (m_1 r_1^2 \omega^2 + m_2 r_2^2 \omega^2) \quad [7]$$

$$E_K = \frac{1}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \omega^2$$

sendo

$$I = \frac{1}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \quad [8]$$

Substituindo [5] em [8]

$$I = \frac{1}{2} \left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) r^2 \quad [9]$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad [10]$$

$$E_K = \frac{1}{2} \mu r^2 \omega^2 \quad [11]$$

No átomo de  ${}^1\text{H}$  o núcleo é massivo e o elétron tem massa reduzida  $\mu$  dada pela eq. [10] de tal maneira que gira em torno do núcleo estacionário.

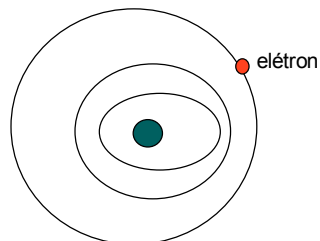


Figura 1: representação do átomo de hidrogênio

O potencial de interação (coulombiano) do elétron-próton é dado pela relação

$$V_{(x,y,z)} = -\frac{Z.e^2}{4\pi\epsilon_0(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \quad [12]$$

Onde  $e^-$  = carga do elétron,  $Z$  = carga do núcleo ( para o  ${}^1\text{H}$ ,  $Z = 1$ )

A eq. de Schroedinger dependente do tempo para este sistema é a seguinte relação, conforme mostrado abaixo:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{x^2} + \frac{\partial^2}{y^2} + \frac{\partial^2}{z^2} \right] \Psi_{(x,y,z,t)} + V_{(x,y,z)} \Psi_{(x,y,z,t)} = i\hbar \frac{\partial \Psi_{(x,y,z,t)}}{\partial t} \quad [13]$$

ou numa notação mais compacta: onde se consideramos o operador laplaciano

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{x^2} + \frac{\partial^2}{y^2} + \frac{\partial^2}{z^2} \quad [14]$$

Assim a eq. de Schroedinger pode ser reescrita assim:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad [15]$$

Cuja solução é dada:

$$\Psi_{(x,y,z,t)} = \varphi_{(x,y,z)} e^{-iEt/\hbar} \quad [16]$$

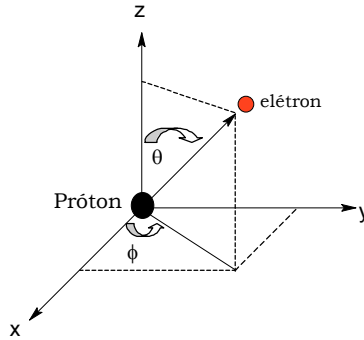
Onde  $\varphi_{(x,y,z)}$  é a função onda independente do tempo dada pela resolução da eq. de Schroedinger independente do tempo a seguir:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi_{(x,y,z)} + V_{(x,y,z)} \Psi_{(x,y,z)} = E\Psi_{(x,y,z)} \quad [17]$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{x^2} + \frac{\partial^2}{y^2} + \frac{\partial^2}{z^2} \right] \Psi_{(x,y,z)} + V_{(x,y,z)} \Psi_{(x,y,z)} = E\Psi_{(x,y,z)} \quad [18]$$

Para resolvermos a equação acima é melhor escreve-la em coordenadas esféricas e usar o método de separação de variáveis



**Figura 2:** representação da interação coulômbiana entre o próton e o elétron, aplicando as notações de coordenadas esféricas para resolver a equação de Schrödinger.

De acordo com a Figura 2,  $r$  é o raio vetor posição do elétron,

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad [19]$$

$\theta$  é o ângulo polar, o qual cresce a partir do eixo  $z$  para o plano  $xy$

$$\theta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad [20]$$

e  $\phi$  é o ângulo azimutal, o qual cresce de  $x$  para  $y$ .

$$\phi = \arctg \frac{y}{x} \quad [21]$$

onde temos

$$\begin{cases} x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\ y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

E o laplaciano em coordenadas esféricas é dado assim:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad [22]$$

A equação de Schroedinger em coordenadas esféricas fica assim após aplicarmos o operador laplaciano esférico: eq. [18]

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + V_{(r,\theta,\varphi)} \Psi_{(r,\theta,\varphi)} = E \Psi_{(r,\theta,\varphi)} \quad [23]$$

]

Nota importante: Podemos escrever a função de onda  $\Psi_{(r,\theta,\varphi)}$  Como um produto de três funções (3) tal que

$$\Psi(r, \phi, \theta) = R(r)\Phi(\phi)\Theta(\theta)$$

1. A primeira  $R(r)$  = dependência em  $r$  ( radial afastamento do elétron)
2. A segunda  $\Theta(\theta)$  = dependência em  $\theta$  (mostra a posição polar do elétron)
3. A outra função  $\Phi(\varphi)$  = mede a posição azimutal do elétron na sua trajetória

Podemos realizar esta representação porque há um campo de força central na equação. Aplicando agora a separação de variáveis. A equação [23] pode ser reescrita (veja notação da derivada e o que deriva parte constante fica fora da derivada)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1\Theta\Phi}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1R\Phi}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1R\Theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \right] + V_{(r,\theta,\varphi)} R\Theta\Phi = ER\Theta\Phi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1\Theta\Phi}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1R\Phi}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1R\Theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \right] + V(r)R\Theta\Phi = ER\Theta\Phi$$

[24]

Substituindo o potencial  $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  e dividindo por  $R\Theta\Phi$  a equação [23] fica:

$$\left[ \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \quad [25]$$

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \text{ (constante)}$$

$$\left[ \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -m^2 \quad [26]$$

Multiplicando por  $r^2 \sin^2 \theta$  todos os membros fica

$$\left[ \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0$$

Ou

$$\left[ \frac{r^2 \sin^2 \theta}{R r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{r^2 \sin^2 \theta}{\Theta r^2 \sin^2 \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{r^2 \sin^2 \theta}{\Phi r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0$$

Isolando os termos em  $\varphi$  (passando ao segundo membro)

$$\left[ \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$$

Note : do lado direito a equação depende só de  $\varphi$  e do lado esquerdo a dependência é em  $\theta$  e  $r$ . Como temos uma igualdade a constante de separação ( $-m^2$ ) deve ser a mesma para ambas as equações.

$$\left[ \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2$$

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \text{ (constante)}$$

$$\left[ \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -m^2 \quad [27]$$



$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \quad \text{ou} \quad \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 = 0 \quad \text{cujas raízes } \lambda = \pm im$$

logo a solução é

$$\Phi(\varphi) = N e^{\pm im\varphi} \quad [28]$$

que é a solução particular, sendo  $m$  número quântico magnético.  $\Phi(\varphi)$  é a função onda átomo de  $^1\text{H}$  que contém toda a dependência em função do Potencial  $\varphi$ . Onde  $\varphi$  varia de 0 a  $2\pi$ . Normalizando a função  $\Phi(\varphi)$

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= 1 \\ \langle \Phi | \Phi \rangle &= \int_0^{2\pi} N^* e^{im\varphi} N e^{-im\varphi} d\varphi = 1 \\ \langle \Phi | \Phi \rangle &= N^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = 1 \end{aligned} \quad [29]$$

ou 
$$N^2 [2\pi] = 1 \quad \Rightarrow \quad N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

logo a função vale

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad [30]$$

como  $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \Rightarrow$  ela é única

$$e^{im\varphi} = e^{im\varphi} e^{im2\pi} \Rightarrow 1 = e^{2\pi im} \Rightarrow 1 = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m$$

veja que satisfaz se  $m = 0 \pm 1 \pm 2 \pm 3 \dots$   $m =$  inteiro (número quântico magnético) escolhe a solução  $\lambda = im$  (movimento de giro elétron sentido horário).

Assim temos até o momento

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} R(r) \Phi(\varphi) \quad [31]$$

Tomando a equação [27] (5.15),

$$\left[ \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \sin^2 \theta \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -m^2$$

Dividindo por  $\sin^2 \theta$  fica

$$\left[ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{m^2}{\sin^2 \theta} \quad [32]$$

Separando os termos da  $R(r)$  da função  $\Theta(\theta)$  fica

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \quad [33]$$

devido a igualdade a constante de separação é a mesma

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = -\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1) \quad [34]$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = l(l+1) \quad [35]$$

Ou

$$-\frac{m^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1) \quad [36]$$

Divide a [35] (5.19) por  $r^2$  e arrumando fica

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) R = l(l+1)R$$

ou

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2\mu^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) + l(l+1) \right] R = 0$$

Esta é a equação Radial – cujas soluções são as funções de Laguerre. Apresentaremos a solução que é: Solução particular:

$$R_n(r) = - \left( \frac{2}{na} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\xi} \xi^l L_{n+1}^{2l+1}(\xi) \quad [38]$$

Sendo  $L_{n+1}^{2l+1}(\xi) = \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \cdot \sum_{p=0}^{n-l-1} (-1)^{p+1} \frac{[(n+l)!]^2 \xi^p}{(n-l-1-p)!(2l+1+p)! p!}$

Com  $\xi = \frac{2r}{na}$

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad m = l, -l+1, \dots, -l-1, l$$

Se  $n=1, l=0$ ,  $R_{10}(r) = \left( \frac{1}{a} \right)^{3/2} 2e^{-r/a}$

Veja que se  $n=2, l=1$  temos dois  $l=0$  e  $l=1$ , Nota  $a = \frac{\hbar^2}{mq^2}$

$$R_{20}(r) = \left( \frac{1}{2a} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{r}{a} \right) e^{-r/2a} \quad e \quad R_{21}(r) = \left( \frac{1}{2a} \right)^{3/2} \frac{r}{a\sqrt{3}} e^{-r/2a}$$

A outra equação:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[ l(l+1) - \frac{me^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0$$

As soluções desta equação são as funções associadas de Legendre. Os harmônicos esféricos – são soluções das equações diferenciais:  $\Phi(\varphi) \cdot \Theta(\theta)$  representadas por

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[ \frac{2l+1(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\theta) e^{im\varphi}$$

$$\text{onde } P_l^m(\theta) = \text{sen}^{|m|} \theta \frac{d^{|m|} P_l(\xi)}{d(\cos \theta)^{|m|}}$$

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l [(\xi^2 - 1)^l]}{d\xi^l}$$

$$\text{onde } \xi = \cos \theta$$

A solução geral para o átomo de Hidrogênio é :  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-(i/\hbar) E_n t}$

Que pode ser escrita assim:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = -\left(\frac{2}{na}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\xi} \xi^l L_{n+l}^{2l+1}(\xi) \left\{ \frac{(n-l-1)!}{2n[n+l]!} \right\}^{1/2} \cdot \sum_{p=0}^{n-l-1} (-1)^{p+1} \frac{[(n+l)!]^2 \xi^p}{(n-l-1-p)!(2l+1+p)! p!} Y_{lm}(\theta, \varphi) e^{-(i/\hbar) E_n t}$$

$$\text{Com } \xi = \frac{2r}{na}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$  número quântico principal

$l = 0, 1, 2, 3, \dots$  número quântico de momento angular

$m = l, -l+1, \dots, -l-1, l$  número quântico magnético

### 3 Números Quânticos

Cada conjunto de  $n$ ,  $l$ ,  $m$  define uma função de onda – que é um estado eletrônico do átomo.

$n = 1$	camada k
$n = 2$	camada l
$n = 3$	camada m
$n = 4$	camada n
$n = 5$	camada o

As funções de onda de cada camada são chamadas de orbitais.

a) para cada valor de  $n$ , há  $n-1$  valor de  $l$

$n = 1$	$l = 0$
$n = 2$	$l = 1$
$n = 3$	$l = 2$

$n$  define o estado de energia

b) para cada valor de  $l$  há  $(2l+1)$  valor de  $m$ .  $-l < m < l$

$$l = 0 \quad m = 0$$

$$l = 1 \quad \begin{cases} m = -1 \\ m = 0 \\ m = 1 \end{cases}$$

c) para cada valor de  $n$  há  $n^2$  autofunções. Exemplo, se  $n = 3$ , há 9 autofunções

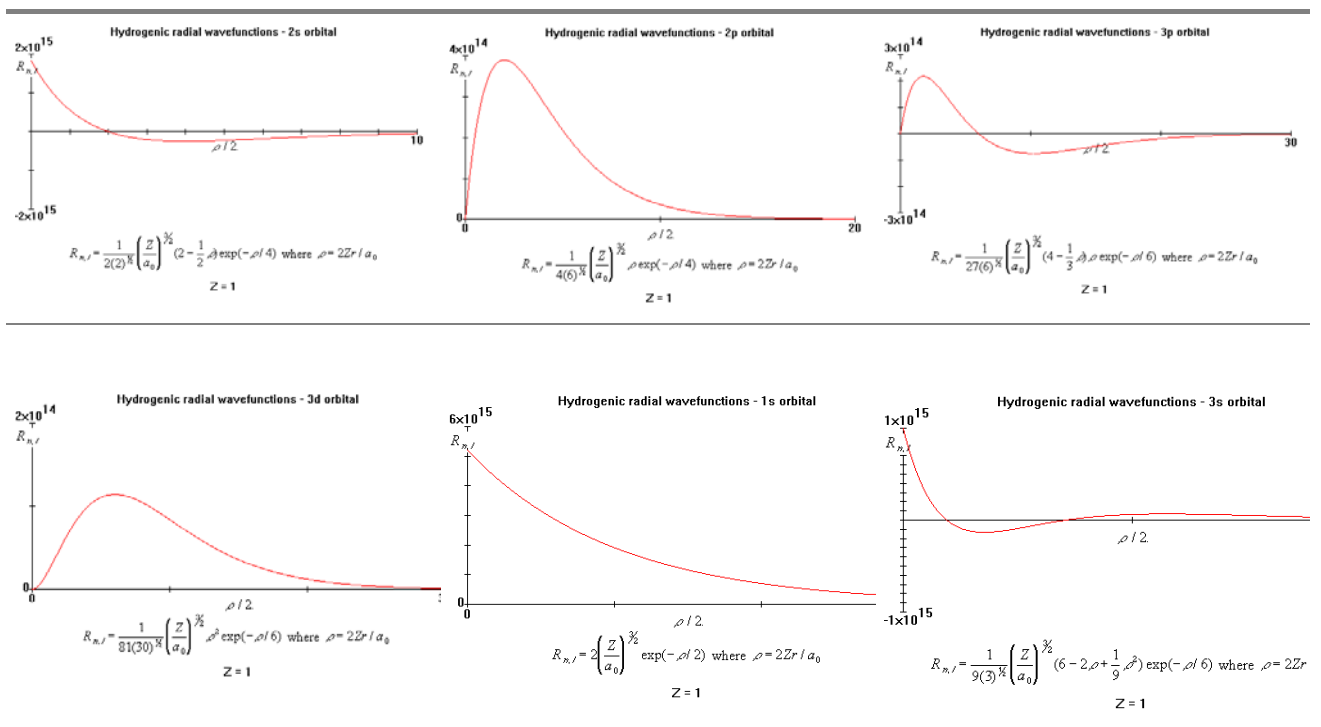
$$l = 2 \quad -l < m < l \quad \begin{cases} m = -2 \\ m = -1 \\ m = 0 \\ m = 1 \\ m = 2 \end{cases}$$

$$l = 1 \quad -l < m < l \quad \begin{cases} m = -1 \\ m = 0 \\ m = 1 \end{cases}$$

$$l = 0 \quad m = 0$$

Concluindo, quando resolvemos a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, obtemos as energias para os níveis energéticos ( $E_n$ ) e os orbitais atômicos ( $\Psi_{n,l,m}$ ). Temos então um diagrama de níveis energéticos no interior do átomo, i. e., dizemos que um átomo se constitui de um sistema energético quantizado.

Foi no Annales 80, que Schrödinger estudou o efeito Stark através de sua Mecânica Quântica Ondulatória (1).



## 4 Função de Onda na Concepção de Max Born

Born (1928) deu um passo a esta dificuldade propondo uma interpretação estatística das funções de ondas do elétron, à qual, devido às inúmeras vantagens apresentadas, tem sido amplamente aceita. Born supôs que as ondas não têm existência real, e assim, as define como ondas de probabilidade.

O produto  $\Psi^*\Psi$  ou  $|\Psi|^2$  em um ponto representa a densidade de probabilidade de encontrar o elétron, ou um outro corpúsculo qualquer, em um ponto  $x, y, z$ , num dado instante  $t$  e igualdade

$$|\Psi|^2 dx dy dz = |\Psi|^2 dv$$

Representando a densidade de probabilidade de encontrar o mesmo elétron em um elemento de volume  $dv$ , e também o número de elétrons dentro do mesmo volume. Esta interpretação teve um pleno acordo com as condições de Schrödinger (5).

Em processos vibratórios o conhecimento da amplitude é importante como o conhecimento da frequência própria; analogamente, é de se esperar que, em mecânica ondulatória, esteja ligado um importante significado físico à função de onda  $\Psi$  ou antes, ao quadrado do seu módulo, visto ser evidente que o valor instantâneo da própria função oscilatória não pode desempenhar qualquer papel em virtude da sua alta frequência. O motivo por que se toma o quadrado do módulo é que a própria função de onda (devido ao coeficiente imaginário da derivada em ordem ao tempo da equação diferencial) é uma quantidade complexa, enquanto as grandezas suscetíveis de interpretação física devem evidentemente ser reais (6).

Suponhamos que no estado caracterizado pela função de onda  $\Psi_1$  se efetua uma medição que conduz com certeza a um determinado resultado, e que o mesmo fazendo o estado no estado  $\Psi_2$ , conduz ao resultado 2. Admite-se então a combinação linear de  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ , o que significa que toda função de forma  $C\Psi_1 + C\Psi_2$  ( $C_1$  e  $C_2$ , constantes) representa um estado em que a mesma medição pode dar um resultado 1 ou o resultado 2. Podendo afirmar, que se conhecemos a dependência dos estados com respeito ao tempo, dependência a qual é dada pela função  $\Psi_1(x,t)$  e em outro, por  $\Psi_2(x,t)$ , pode-se notar que qualquer combinação linear destas dá também a possível dependência de um estado do tempo. Estas afirmações constituem o conteúdo do princípio de superposição dos estados – um princípio positivo fundamental de mecânica quântica (7).

## 5 Valor Esperado da Função de Onda

Consideramos uma partícula e onda associada, a função  $\Psi_{(r,t)}$  e se essa função não se anula num intervalo entre  $r$  e  $r + dr$ , na medida de sua posição há uma probabilidade finita dessa partícula ser encontrada. Não podemos, atribuir a coordenada um valor bem definido, no entanto, é possível especificarmos uma posição média da partícula.

Imaginemos a medida da posição da partícula no instante  $t$ , a probabilidade de encontrá-la entre  $r$  e  $r + dr$  é dada pela equação.

$$P_{(r,t)} = \Psi_{(r,t)}^* \Psi_{(r,t)} \quad (16)$$

onde  $P_{(r,t)}$  é a probabilidade de encontramos a partícula. Repetindo essa experiência a uma certa frequência no mesmo instante e registrando os valores de  $P_{(r,t)}$ , podemos usar a média dos valores observados para caracterizar a posição da partícula no instante  $t$ .

Este valor é representado por  $\langle r \rangle$ , valor esperado da coordenada  $r$ . Veja abaixo como podemos demonstrar matematicamente este cálculo.

$$\langle r \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r P_{(r,t)} dr \quad (17)$$

como:  $P_{(r,t)} = \Psi_{(r,t)}^* \Psi_{(r,t)}$ ,

$$\text{substituímos (16) em (17) temos que: } \langle r \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r \Psi_{(r,t)}^* \Psi_{(r,t)} dr \quad (18)$$



## 6 Aplicação da Equação de Schrödinger

Tabela 1: Exemplos do operador Hamiltoniano para o movimento de uma partícula de massa  $m$  em diferentes campos de força definidos pela função (operador) potencial  $V$ .

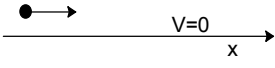
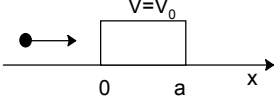
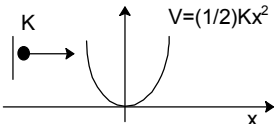
		Operador
(a) Partícula livre		$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$
(b) barreira de potencial		$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (x < 0; x > a)$ $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \quad (0 < x < a)$
(c) Oscilador harmônico		$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} Kx^2$

Tabela 3: Exemplos do operador para átomos e moléculas.[4.A]

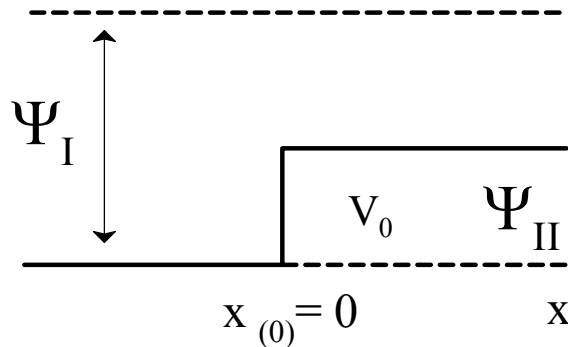
	Operador $H$
(a) Átomos de um elétron	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$
(b) Átomos de muitos elétrons	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^n \frac{Ze^2}{r_j} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$
(c) moléculas	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_\beta \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}$

## 6.1 Poço de Potencial não relativístico

Considerando um potencial degrau unidimensional definido por

$$V(x) = 0, x < 0$$

$$V(x) = V_0, x > 0$$



Supor que uma energia incidente da esquerda para a direita tem energia  $E = 4V_0$ . Neste exemplo podemos calcular a probabilidade de que a onda será refletida (coeficiente de reflexão). Analisando o contorno do problema, para  $V(x) = 0$  quando  $x < 0$ , o potencial na região I é nulo e consideramos a partícula livre. A equação de Schrödinger se reduz à.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial x^2} = E \Psi_I$$

$$-\frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial x^2} = \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi_I$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi_I = 0$$

sendo  $k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$

$$\frac{\partial^2 \Psi_I}{\partial x^2} + k_1^2 \Psi_I = 0$$

As raízes da equação:

$$\lambda^2 + k_1^2 = 0, \lambda^2 = -k_1^2, \lambda = \pm ik_1$$

$$\Psi_I = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$

$$\text{sendo } \begin{cases} Ae^{ik_1x} \rightarrow \text{onda incidente} \\ Be^{-ik_1x} \rightarrow \text{onda refletida} \end{cases}$$

Solução geral

$$\Psi_I = \Psi_I e^{-iEt/\hbar}$$

$$\Psi_I = (Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}) \Psi_I e^{-iEt/\hbar}$$

$$\Psi_I = Ae^{i(k_1x - Et/\hbar)} + Be^{-i(k_1x + Et/\hbar)}$$

Na região II há um potencial  $V(x)$ , sendo assim a partícula sofre uma ação do potencial.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_{II} + V_0 \Psi_{II} = E \Psi_{II}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_{II} = [E - V_0] \Psi_{II}$$

$$\nabla^2 \Psi_{II} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_0] \Psi_{II} = 0$$

$$\text{Considerando } k_{II}^2 = \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_0]$$

$$\nabla^2 \Psi_{II} + k_{II}^2 \Psi_{II} = 0$$

Achando as raízes da equação

$$\lambda^2 + k_2^2 = 0, \lambda^2 = -k_2^2, \lambda = \pm ik_2$$

$$\Psi_{II} = (Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x})$$

A solução aceitável é

$$\Psi_{II} = Ce^{ik_2x}$$

Solução geral

$$\Psi_{II} = \Psi_{II} e^{iEt/\hbar}$$

$$\Psi_{II} = Ce^{ik_2x} e^{iEt/\hbar}$$

$$\Psi_{II} = Ce^{i(k_2x - Et/\hbar)}$$

logo temos as duas funções para as duas regiões I e II

$$\Psi_I = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \text{ para } x \leq 0$$

$$\Psi_{II} = Ce^{ik_2x} \text{ para } x \geq 0$$

Analisando as condições de contorno

a)  $\Psi_I|_{x=0} = \Psi_{II}|_{x=0} \quad Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} = Ce^{ik_2x}$

A+B=C deve ser contínua no ponto x=0

b) A sua derivada também

$$\frac{\partial \Psi_I}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial \Psi_{II}}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad ik_1Ae^{ik_1x} - ik_1Be^{-ik_1x} = ik_2Ce^{ik_2x}$$

$$ik_1(A - B) = ik_2C$$

$$(A - B) = \frac{k_2}{k_1} C$$

Montando o sistema

	Achando B	Achando C
$+ \begin{cases} A + B = C \\ A - B = \frac{k_2}{k_1} C \end{cases}$ $2A = \frac{k_2}{k_1} C + C$ $A = \frac{C}{2} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \right)$	$+ \begin{cases} A + B = C \\ A - B = \frac{k_2}{k_1} C \cdot (-1) \end{cases}$ $2B = C \left( 1 - \frac{k_2}{k_1} \right)$ $B = \frac{C}{2} \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1} \right)$	$\frac{C}{2} \left( \frac{k_1 + k_2}{k_1} \right) + B = C$ $\frac{B}{C} + \frac{1}{2} \left( \frac{k_1 + k_2}{k_1} \right) = 0$ $C = -2B \left( \frac{k_1 + k_2}{k_1} \right)$

Substituindo os valores de A, B e C em  $\Psi_I$  e  $\Psi_{II}$

$$\Psi_I = \frac{C}{2} \left( \frac{k_1 + k_2}{k_1} \right) e^{i(k_1 x - Et/\hbar)} + \frac{C}{2} \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1} \right) e^{-i(k_1 x - Et/\hbar)} \quad x < 0$$

$$\Psi_I = \frac{C}{2} \left[ \left( \frac{k_1 + k_2}{k_1} \right) e^{i(k_1 x - Et/\hbar)} + \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1} \right) e^{-i(k_1 x - Et/\hbar)} \right] \quad x < 0$$

$$\Psi_{II} = -2B \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1} \right) e^{i(k_2 x - Et/\hbar)}$$

Obedecendo ao princípio da complementaridade temos a combinação linear do dois estados da função de onda

$$\Psi_{Total} = \Psi_I + \Psi_{II}$$

$$\Psi_{Total} = \frac{C}{2} \left[ \left( \frac{k_1 + k_2}{k_1} \right) e^{i(k_1 x - Et/\hbar)} + \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1} \right) e^{-i(k_1 x - Et/\hbar)} \right] - 2B \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1} \right) e^{i(k_2 x - Et/\hbar)}$$

**BIBLIOGRAFIA:**

- (1) Bassalo, J. M. F. Nascimentos da Física (1901-1950), Belém: EDUFPA, **2000**. 503 p
- (2) Peixoto, E.M.A. Química Nova, (**1978**)
- (3) Eisberg, R. Resnick, R. Física Quântica, Ed. Campus, Rio de Janeiro, **1979**. 15<sup>a</sup> Edição.
- (4) Bathista, A.L.B.S., Nogueira, J. S. Uma Breve Discussão da Mecânica Quântica *IX Encontro de Iniciação Científica*, Cuiabá, UFMT. **2001**.
- (5) Rey, A.B. Mecânica Quântica e Ondulatória, In: Física/Química Modernas. V. 3, SP, Ed. Fortaleza, **1970**.
- (6) Born, M., Física Atômica, **1962**, 4<sup>a</sup> Edição. Ed: Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- (7) Landau, L. Lifshitz, E. Mecânica Quântica, Teoria não relativista, **1985**. Mir, Moscou. Vol.1.