EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER

Ricardo Bianconi

Segundo Semestre de 2008

Resumo

Resolvemos a equação de Schroedinger para o oscilador harmônico e para o átomo de hidrogênio.

CUIDADO: Esse texto ainda não foi corrigido.

1 Introdução: Equações a derivadas parcias

Boa parte dos problemas físicos envolvendo campos de forças que não variam com o tempo podem ser descritos por equações diferenciais parciais de segunda ordem, ou seja, a solução procurada, como função do espaço e do tempo, $u(x,t)$ ou $u(x,y,z,t)$, satisfaz uma equação da forma

$$a_{11}(x,t)\frac{\partial^2}{\partial x^2}u + a_{12}(x,t)\frac{\partial^2}{\partial x\partial t}u + a_{22}(x,t)\frac{\partial^2}{\partial t^2}u +$$

$$b_1(x,t)\frac{\partial}{\partial x}u + b_2(x,t)\frac{\partial}{\partial t}u + c(x,t)u = 0.$$

Achar uma solução dessa equação em geral (dadas condições iniciais) é um problema matemático difícil, objeto de pesquisas, mas alguns casos importantes e úteis têm solução viável, por separação de variáveis. Esse é o caso em que a_{11}, a_{22}, b_1 e c só dependam da variável x (ou de x, y e z em problemas tridimensionais), a_{22} e b_2 só de t e $a_{12} = 0$.

Neste caso, podemos escrever $u(x,t) = f(x)g(t)$, substituir na equação, supor que a solução seja não nula e isolar de um lado tudo o que depende de x e do outro o que dependa de t, ficando com

$$\frac{a_{11}(x)}{f}\frac{\partial^2}{\partial x^2}f + \frac{b_1(x)}{f}\frac{\partial}{\partial x}f + c(x) = \frac{a_{22}(t)}{g}\frac{\partial^2}{\partial t^2}g + \frac{b_2(t)}{g}\frac{\partial}{\partial t}g.$$

Como o lado esquerdo dessa equação só depende da variável x e o direito só de t, ambos os lados da equação devem ser funções constantes K

$$\frac{a_{11}(x)}{f}\frac{\partial^2}{\partial x^2}f + \frac{b_1(x)}{f}\frac{\partial}{\partial x}f + c(x) = K = -\frac{a_{22}(t)}{g}\frac{\partial^2}{\partial t^2}g - \frac{b_2(t)}{g}\frac{\partial}{\partial t}g.$$

Assim, reduzimos o problema à solução de duas equações

$$a_{11}(x)f'' + b_1(x)f' + c(x)f = Kf$$

e

$$a_{22}(t)g'' + b_2(t)g' + Kg = 0.$$

Consideremos a primeira equação (a segunda tem tratamento análogo). Seja D a tranformação linear que leva a função (derivável) f em sua derivada $Df = f'$, e denotamos $D^2 f = D(Df)$. Então a primeira equação pode ser escrita da forma

$$[a_1 1(x)D^2 + b_1(x)D + c(x)]f = Kf,$$

ou seja, uma transformação linear aplicada a f resultando em um múltiplo dessa f, um problema de autovalores e autovetores. Essa foi a percepção de Erwin Schroedinger, publicada em artigos em 1926, de que os problemas de Mecânica Quântica reduzem-se a problemas de autovalores de operadores lineares atuando em espaços vetoriais de funções.

2 Resolvendo a equação de Schroedinger

A equação de Schroedinger envolve funções a valores complexos, $\psi(x,t)$ (uma dimensão espacial) ou $\psi(x,y,z,t)$ (três dimensões espaciais). Trataremos apenas o caso de uma dimensão espacial neste texto.

Uma partícula de massa m sujeita a um campo de forças, cuja energia potencial seja $V(x)$, tem seu movimento descrito (em termos da *amplitudes de probabilidade* $\psi(x,t)$) pela equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V\right]\psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi,$$

que, como vimos acima, pode ser resolvida pelo método de separação de variáveis, escrevendo $\psi(x,t) = f(x)g(t)$, obtendo os problemas de autovalores

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V\right] f = Ef$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}g = Eg,$$

sendo que escrevemos os autovalores com a letra E, pois no caso representam uma energia.

A constante $\hbar = h/2\pi =$ é a constante de Planck, sendo que $h = 6,624 \times 10^{-27}$ erg-segundos.

A segunda equação é simples de se resolver[1]: $g(t) = A\exp(-iEt/\hbar)$, $t \geq 0$.

Para resolver a primeira, faremos $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n$, substituiremos na equação, obtendo a resposta. Entretanto, para que a solução dessas equações tenham algum significado físico, precisamos estabelecer em qual espaço vetorial de funções as resolveremos. O espaço que consideraremos será o das funções $f \in C^\infty(\mathbb{R})$, tais que $\int_{-\infty}^{+\infty} |f|^2\,dx$ sejam finitas (não é o caso mais geral possível, mas funciona bem).

Resolveremos somente dois casos simples, mas importantes: o oscilador harmônico (relacionado à radiação do corpo negro) e o modelos do átomo de hidrogênio.

3 O oscilador harmônico

A equação do oscilador harmônico unidimensional é, com a separação de variáveis,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{k}{2}x^2\right] f = Ef$$

Para simplificar a apresentação, faremos a seguinte mudança de variáveis:

$$y = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4} x \qquad \text{e} \qquad \lambda = \frac{2E}{\hbar\omega},$$

[1]Para resolver $\dot{g} = \alpha g$, escreva $g(t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n t^n$, obtendo $c_n = c_0\alpha^n/n!$.

sendo $\omega = \sqrt{k/m}$. Seja

$$u(y) = f(x) = f\left(\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{-1/4} y\right),$$

com a definição acima. Então

$$\frac{d}{dy}u(y) = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{-1/4} f'\left(\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{-1/4} y\right),$$

$$\frac{d^2}{dy^2}u(y) = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{-1/2} f''\left(\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{-1/4} y\right),$$

o que, na equação acima torna-se $u'' + (\lambda - y^2)u = 0$.

Vamos usar um método de fatorização de operadores, devido ao próprio Schroedinger, para obtermos soluções para diversos valores de λ. Observe-se que[2]

$$u'' - y^2 u = \left[\left(\frac{d}{dy} - y\right)\left(\frac{d}{dy} + y\right) - 1\right] u.$$

Calculemos primeiramente o caso $\lambda = 1 = 2 \times 0 + 1$ (correspondendo a $E = \hbar\omega/2$): $u'' + (1 - y^2)u = 0$, ou, denotando $D = d/dy$, $(D - y)(D + y)u = 0$. Se obtivermos u, tal que $(D + y)u = 0$, resolvemos (em parte) a equação: $(D + y)u = u' + yu = 0$ implica $u'/u = -y$, ou seja $u = \exp(-y^2/2)$ é uma solução; observe-se que $(d - Y)\exp(y^2/2) = 0$, ou seja, se acharmos uma função v, tal que $(D + y)v = \exp(y^2/2)$, teremos outra solução. Se multiplicarmos ambos os lados desta equação pela função $\exp(y^2/2)$, teremos $v'\exp(y^2/2) + vy\exp(y^2/2) = \exp(y^2)$; mas o lado esquerdo desta equação é a derivada da função $v\exp(y^2/2)$ e, daí, $v = \exp(-y^2/2)\int \exp(y^2)dy$ seria outra solução.

Como queremos soluções, cujas integrais $\int_{-\infty}^{+\infty} |u|^2\, dy$ sejam finitas, deveremos descartar a solução $v(y)$ obtida acima (pois tende a $+\infty$, se $y \to \pm\infty$), ficando apenas com a solução $u(y) = C\exp(-y^2/2)$. Normalizando, para termos $\int_{-\infty}^{+\infty} |u|^2\, dy = 1$, denotemos a solução

$$u_0(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\exp(-y^2/2),$$

[2]Confira as contas, como exercício.

correspondente ao autovalor $-\lambda = -1$ (ou $E = \hbar\omega/2$).

Agora, para resolvermos o problema de autovalores $u'' + (\lambda - y^2)u = 0$ (ou seja, $u'' - y^2 u = -\lambda u$), basta resolvermos o problema $(D - y)(D + y)u = -(\lambda - 1)u$, denotando $D = d/dy$. Denotaremos por $u_\lambda(y)$ o autovetor correspondente ao autovalor $-\lambda$ na equação original.

Temos $(D + y)u_0 = 0$ e $(D - y)u_0 = -2yu_0$. Como $(D + y)(D - y) = D^2 - y^2 - 1 = (D - y)(D + y) - 2$, temos que

$$[(D - y)(D + y)](D - y)u_0 = (D - y)[(D - y)(D + y) - 2]u_0 = -2(D - y)u_0,$$

obtemos que $u_1 = (D - y)u_0 = -(2y/\sqrt{\pi})\exp(-y^2/2)$ é autovetor correspondendo a $\lambda = 3 = 2 \times 1 + 1$, ou $E_1 = (2n + 1)\hbar\omega/2 = (1 + 1/2)\hbar\omega$.

Fazendo isso novamente, com u_1, temos

$$[(D - y)(D + y)](D - y)u_1 = (D - y)[(D - y)(D + y) - 2]u_1 = -4(D - y)u_1,$$

ou seja, $u_2 = (D - y)u_1$ é autovetor correspondente a $\lambda = 5 = 2 \times 2 + 1$ ou $E_2 = (2 + 1/2)\hbar\omega)$.

Por indução podemos verificar[3] que $u_n = (D - y)^n u_0$ é autovetor correspondente a $\lambda = 2 \times n + 1$ ou $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$. Tais u_n não estão normalizados, mas multiplicando-os por $C_n = 1/\sqrt{2^n n!\sqrt{\pi}}$, obtemos $\int_{-\infty}^{+\infty} |C_n u_n|^2\, dy = 1$ (não é difícil de fazer a conta).

3.1 Polinômios de Hermite

Podemos escrever fórmulas explícitas para u_n. Primeiro dividimos por $\exp(-y^2/2)$, obtendo funções polinomiais $h_n = u_n \exp(y^2/2)$. A equação diferencial satisfeita pelos h_n (correspondente a $\lambda = 2n + 1$) é

$$h_n'' - 2yh_n + 2nh_n = 0.$$

Resolvendo $h_n = a_0 + a_1 y + \ldots + a_N y^N$, obtemos a fórmula recursiva

$$a_{j+2} = \frac{2j - 2n}{(j + 2)(j + 1)} a_j,$$

o que implica que devemos impor $a_1 = 0$, se n for par, e $a_0 = 0$, se n for ímpar, e teremos $N = n$.

[3] Faça as contas.

Os **Polinômios de Hermite** são as seguintes soluções padronizadas (obtidas da série $\sum_0^\infty h_n(y)t^n/(n!) = \exp(-t^2+2ty)$, ou escolhendo c_0, c_1, de modo que $h_n(y) = 2^n y^n + \ldots$): $h_0(y) = 1$, $h_1(y) = 2y$, $h_2(y) = 4y^2 - 2$, $h_3(y) = 8y^3 - 12y$, $h_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$, $h_5(y) = 32y^5 - 160y^3 + 120y$, etc.

3.2 Porque λ tem que ser número inteiro ímpar e positivo

Suponhamos que λ não seja número inteiro ímpar e positivo. Resolvendo a equação para $h(y) = u(y)\exp(-y^2/2)$ com séries, teremos $h(y) = \sum c_n x^n$, com

$$c_{n+2} = \frac{2n+1-\lambda}{(n+2)(n+1)} c_n.$$

Fazendo $c_0 = 1$ e $c_1 = 0$, obteremos uma série que converge em todo $\mathbb{R}$ (use o teste da razão), sendo que $c_n > 0$, se $2n+1 > \lambda$.

Vemos que, para n grande e par, $c_n \approx 1/(n/2)!$ e a série teria um comportamento (assintótico) da ordem de $\exp(y^2)$, que multiplicada por $\exp(-y^2/2)$, teria comportamento (assintótico) da ordem de $\exp(y^2/2)$, o que está descartado.

4 O átomo de hidrogênio

Indicaremos apenas as contas a serem feitas aqui, pois são muito similares ao caso do oscilador harmônico.

A equação de movimento do elétron na órbita do núcleo (um próton) envolve além da força elétrica radial, o momento angular. Escrevendo a equação em coordenadas esféricas, usando o método de separação de variáveis e reduzindo a um problema de autovalores, chegamos à equação:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}\right)u = Eu.$$

Para simplificar, façamos a mudança de variáveis

$$\rho = \frac{\sqrt{8m|E|}}{\hbar} \qquad \text{e} \qquad \lambda = \sqrt{\frac{m}{2|E|}} \cdot \frac{e^2}{\hbar}.$$

Com isto, a equação torna-se

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}u + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4}\right)u = 0,$$

sendo que $l \in \mathbb{N}$ e a variável ρ só assume valores $\rho \geq 0$.

Se $l = \lambda = 0$, temos as soluções $u = \exp(\pm\rho/2)$ e, que pelos mesmos motivos que o oscilador harmônico, devemos descartar a solução $u = \exp(\rho/2)$.

No caso geral, fazemos $F = u\exp(\rho/2)$, obtendo a equação

$$\frac{d^2F}{d\rho^2} - \frac{dF}{d\rho} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]F = 0.$$

Substituindondo $F = \sum_{k=1}^{\infty} A_k\rho^k$ na equação, obtemos as relações $l(l+1)A_1 = 0$, $(\lambda-1)A_1+[2-l(l+1)]A_2 = 0$ e $[k(k+1)-l(l+1)]A_{k+1}+(\lambda-k)A_k = 0$, $k \geq 2$.

Se nenhum dos A_k é nulo, teríamos uma solução assintótica da ordem de $\exp(\rho)$, que multiplicada por $\exp(-\rho/2)$ daria uma função u tendendo a ∞ se $\rho \to \infty$, ou seja, fora do espaço vetorial em que queremos resolver a equação.

Daí, os A_k devem anular-se a partir de certo k_0. Para isto, $\lambda = n > l$ deve ser inteiro.

As soluções são $A_k = 0$, $1 \leq k \leq l$ e $k > n = \lambda$, e os outros valores são obtidos das relações acima.

Teremos, então, autovetores

$$u_{ln} = \left(\sum_{k=l+1}^{n} A_k\rho^k\right)\exp(-\frac{1}{2}\rho), \quad n > l,$$

e os autovetores correspondentes (independentes de l)

$$E_n = -\left(\frac{mc^2}{2}\right)\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2\frac{1}{n^2}.$$

Referências

[1] David Bohm. Quantum Theory. Dover Publications, Inc., EUA, 1989.

[2] Robert H. Dicke e James P. Wittke. Introduction to Quantum Mechanics. Addison Wesley Publishing Company, Inc., EUA, 1966.