Equação de Schrödinger

Nos primeiros 25 anos do século XX as concepções clássicas da física, quer no respeita aos fenómenos ondulatórios (equações de Maxwell) quer aos corpusculares (Mecânica Newtoniana), foram postas em causa por uma série de fenómenos que apresentavam características comuns aos dois tipos. No capítulo enquadramento histórico vimos alguns deles como sejam a radiação do corpo negro, o efeito fotoeléctrico, os espectros de emissão atómicos, o efeito Compton e a interferência de electrões.

Em 1925 estava perfeitamente estabelecida a necessidade de uma nova ferramenta de trabalho tendo surgido em 1925/1926 dois formalismos para abordar este tipo de fenómenos: a mecânica matricial de Heisemberg e a mecânica ondulatória de Schrödinger. Por ser mais compreensível do ponto de vista pedagógico vamos utilizar a mecânica ondulatória a uma única dimensão espacial e apenas para estados estacionários.

Para desenvolver a nossa ferramenta matemática vamos precisar de construir uma função de onda $\psi(x,t)$ que descreve o comportamento do nosso sistema e que contém toda a informação que é possível obter sobre ele.

Sendo $\psi(x,t)$ uma amplitude de onda, por analogia com as ondas electromagnéticas em que o quadrado da amplitude é proporcional à intensidade, poderemos concluir que o quadrado do seu módulo $\psi^*(x,t)\psi(x,t)$ é proporcional à probabilidade de encontrar um electrão num dado ponto do espaço num dado instante de tempo. A função $\psi(x,t)$ é assim uma função de distribuição de probabilidade que como tal tem de ser unívoca, contínua e finita em todo o seu domínio e quadraticamente integrável. Não é obrigatório que tenha derivada contínua desde que esta só seja descontínua num número finito de pontos.

Esta função $\psi(x,t)$ num limite não relativista pode ser factorizada num produto de uma função $\varphi(x)$ da coordenada espacial por uma função $\Phi(t)$ do tempo:

$$\psi(x,t) = \varphi(x).\Phi(t)$$

Escrita nesta forma a função de onda pode ser escrita como uma combinação linear de ondas planas, o que obriga a que, para estados estacionários:

$$\mathrm{i}\frac{h}{2\pi}\frac{\delta\,\psi(x,\mathrm{t})}{\delta \mathrm{t}} = \mathrm{E}\,\psi(x,\mathrm{t})$$

$$-\mathrm{i}\frac{h}{2\pi}\frac{\delta\,\psi(x,\mathrm{t})}{\delta \mathrm{x}} = p\,\psi(x,\mathrm{t})$$

A equação de Schrödinger pode ser obtida derivando esta última equação ou directamente a partir da equação de ondas $\frac{\delta^2\psi(x,t)}{\delta x^2} = -(\frac{2\pi}{\lambda})^2\psi(x,t)$, substituindo λ por *h*/*p*:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\delta^2\psi(x,t)}{\delta x^2} = p^2\psi(x,t)$$

como $p = [2\mathrm{m}(\mathrm{E}-\mathrm{V})]^{1/2}$

obtém-se:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\delta^2}{\delta x^2} + V\right)\psi(x,t) = E\,\psi(x,t)$$

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\delta^2}{\delta x^2} + V\right)\varphi(x) = E\,\varphi(x)$$

Que é a equação de Schrödinger independente do tempo.

Substituindo E por i (h/2π) δ / δt obtém-se a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\delta^2}{\delta x^2} + V\right)\psi(x,t) = i\frac{h}{2\pi}\frac{\delta\psi(x,t)}{\delta t}$$

Estas duas últimas equações são obviamente não relativistas (a ordem da derivada nas coordenadas espaciais é diferente da ordem da derivada em relação ao tempo) pelo que era necessário desenvolver uma equação que pudesse ser aplicada quando os efeitos relativistas fossem significativos.

Ainda em 1926 Klein publicou a sua equação relativista que se veio a provar ter sido desenvolvida simultânea e independentemente por muitos outros cientistas (Klein, Fock, Schrödinger, de Broglie, ...), pelo que ficou conhecido como a *equação de muitos pais*. Cientificamente é conhecida como equação de Klein-Gordon.

Considere-se a relação relativista energia/momento:

$$(\mathrm{E} - \mathrm{V})^2 = p^2\mathrm{c}^2 + \mathrm{m}^2\mathrm{c}^4$$

Se introduzir-mos as relações ja anteriormente derivadas para E e *p* obtemos:

$$\frac{h^2c^2}{4\pi^2}\frac{\delta^2\varphi(x)}{\delta x^2} + [(E - V)^2 - m_o^2c^4]\varphi(x) = 0$$

$$\frac{h^2c^2}{4\pi^2}\frac{\delta^2\psi(x,t)}{\delta x^2} - \frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\delta^2\psi(x,t)}{\delta t^2} - \frac{ihV}{\pi}\frac{\delta\psi(x,t)}{\delta t} + (V^2 - m_o^2c^4)\psi(x,t) = 0$$

Ou no caso do electrão livre a equação de Klein-Gordon simplifica-se para:

$$\frac{h^2c^2}{4\pi^2}\frac{\delta^2\psi(x,t)}{\delta x^2} - \frac{h^2}{4\pi^2}\frac{\delta^2\psi(x,t)}{\delta t^2} - m_o^2c^4\,\psi(x,t) = 0$$

A equação de Klein-Gordon permite obter valores próprios para E^2 existindo então as soluções ±|E| sendo a solução negativa interpretada como uma anti-partícula (e.g. positrão).

Infelizmente esta equação só é válida para partículas de spin inteiro não tendo sido muito usada no contexto da química quântica.

Dirac pegou então na equação anterior e, segundo reza a lenda, quando estava a olhar fixamente para o fogo da lareira em St. John's College em Cambridge, teve o golpe de génio que permitiu resolver os problemas da equação de Klein-Gordon.

Dirac pegou no operador $\nabla^2 - 1/c^2\ \delta^2/\delta t^2$ e tentou efectuar a sua representação como um quadrado perfeito:

$$(A\frac{\delta}{\delta x} + \frac{i}{c}B\frac{\delta}{\delta t})^2 = \nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\delta^2}{\delta t^2}$$

Rapidamente concluiu que a igualdade só é válida se:

$A^2 = B^2 = 1$

$AB + BA = 0$

Ora isto não é possível com números reais ou complexos mas é possível se as constantes forem matrizes 4 x 4.

As matrizes:

$$\alpha_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \qquad \alpha_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix};$$

$$\alpha_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}; \qquad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Satisfazem aquelas relações pelo que a equação de Dirac pode escrever-se na forma:

$$\left(-\,\alpha_i \frac{ihc}{2\pi}\frac{\delta}{\delta x} + \ \beta m_o^2 c^4\right)\psi(x,t) = \frac{ih}{2\pi}\frac{\delta\psi(x,t)}{\delta t}$$

Esta equação tem 4 soluções duas positivas e duas negativas correspondentes respectivamente a partículas e anti-partículas. As duas soluções de igual sinal correspondem aos spins ± ½.