EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER: RESOLUÇÃO ANALÍTICA E SIMULAÇÃO PARA O ÁTOMO DE HIDRÔGENIO

ADRIANO PILLA ZEILMANN[1], DÉBORA SPENASSATO[2], NEUZA ORO[3]

Resumo **-** Em 1926, Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger descreveu o comportamento do movimento de um elétron em seu estado estacionário. O mesmo formulou a equação considerada o embasamento inicial da teoria quântica. Com o objetivo de compreender a relação da matemática com diversas outras áreas do conhecimento, fez-se um estudo da resolução analítica da equação de Schröndinger em coordenadas esféricas e, a partir dos resultados encontrados, foram feitas simulações que possibilitaram descrever os níveis de energia do elétron do átomo de hidrogênio.

Palavras-chaves: Equação de Schröndinger em coordenadas esféricas, átomo de hidrogênio.

SCHRÖDINGER EQUATION: ANALYTICAL RESOLUTION AND SIMULATION FOR THE HYDROGEN ATOM

[1] Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional – FURG, adriano.zeilmann@gmail.com.
[2] Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional – FURG, deboraspenassato@hotmail.com.
[3] Professor Ms. em Modelagem Matemática, Instituto de Ciências Exatas e Geociências – UPF, neuza@upf.br.

Abstract – In 1926, Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger described the behaviour of the motion of an electron in a stationary state. The same formulated the equation considered to be the initial foundation of quantum theory. Aiming to understand the relationship of mathematics with several other fields of knowledge, he made a study of the resolution of analytical Schröndinger equation in spherical coordinates and, based on the results, simulations were made which allowed to describe the energy levels of electron of the hydrogen atom.

Key words: Schröndinger equation in spherical coordinates, hydrogen atom.

INTRODUÇÃO

Mecânica quântica é um ramo da física que estuda o movimento dos pequenos elementos, denominados de “partículas”, que formam a matéria, ou seja, átomos, moléculas e elétrons. As partículas microscópicas, como os elétrons, não se movem seguindo as leis clássicas do movimento, dadas pela mecânica newtoniana. Essas partículas, porém, seguem outras leis que parecem ser mais apropriadas para a propagação de uma onda. Assim, um movimento ondulatório será totalmente conhecido, se for conhecida a dependência espacial e temporal da função de onda.

Foi a partir do artigo de Erwin Schrödinger (1887-1961), intitulado “*An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*”, que surgiu o interesse em investigar a relação entre a matemática com a física quântica, tratada no referido artigo. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi investigar a equação de Schrödinger, analisando os conceitos matemáticos empregados e relacionando-os com outras áreas do conhecimento, como física e química.

Para isso foi feito um levantamento bibliográfico com objetivo de investigar quais teorias da física-matemática seriam importantes para a compreensão da equação quando aplicada ao átomo de hidrogênio, bem como quais os procedimentos necessários para a obtenção de sua solução analítica. Após, deu-se continuidade ao trabalho com uma aplicação da teoria estudada na resolução

analítica da equação de Schrödinger no sistema de coordenadas esféricas, especificamente para o átomo de hidrogênio.

A última etapa foi a da simulação da solução analítica, usando o aplicativo matemático Maple 10. A partir da sistematização das teorias investigadas nas etapas anteriores, foram realizadas simulações, que possibilitaram, através de análise da solução da equação de Schrödinger, a comprovação dos resultados obtidos com a teoria da física quântica. Utilizou-se também, o *software Hydrogenic Atom Viewer* v.15 [2] para provar a veracidade das respostas de formas e posições para o átomo de hidrogênio.

MATERIAL E MÉTODOS

A descrição matemática de muitos fenômenos físicos é feita por funções que envolvem duas ou mais variáveis independentes. Qualquer relação entre uma dessas funções e suas derivadas parciais resulta o que denominamos Equações Diferenciais Parciais (EDP) [10].

De uma forma geral, a EDP pode ser expressa por:

$$F\left(x_1, x_2, ..., x_n, u, \frac{\partial u}{\partial x_1}, ..., \frac{\partial u}{\partial x_n}, \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2}, ..., \frac{\partial^k u}{\partial x_n^k} \right) = 0$$

onde $X = (x_1, x_2, ..., x_n) \in D$, D é o domínio em R^n, F é uma função dada e $u(x,y)$ é uma função que se quer determinar.

Das equações diferenciais parciais existentes, as lineares, homogêneas e de segunda ordem possuem grande importância devido ao fato de que com elas é possível modelar diversos fenômenos físicos.

Na busca de solução para uma EDP deve-se observar alguns aspectos importantes, tais como:

(i) a existência de soluções;

(ii) a unicidade de soluções;

(iii) e a dependência da solução nos dados iniciais e /ou de contorno.

Certos problemas mais complicados, definidos em regiões circulares, esféricas e cilíndricas, são melhor analisados se forem tratados em coordenadas polares, esféricas ou cilíndricas, pois em muitos problemas da física, as condições de contorno são tais que os valores de uma função (ou de sua derivada) são especificados em curvas ou superfícies.

O método clássico para resolução de problemas de valor de contorno é o método de Fourier. A validade desse método depende da consideração de que todas as funções, descritas nas condições de fronteira, tenham expansão em série de Fourier, ou seja, as condições de fronteira são do tipo Sturm-Liouville, o que permite encontrar a solução do problema de valor de contorno em termos de conjuntos ortogonais de funções. Dependendo do tipo de sistema de coordenadas no qual a equação diferencial estará sendo resolvida, o problema de Sturm-Liouville envolverá a equação de Legendre.

O método da separação de variáveis é um dos métodos usado nas investigações sobre ondas e vibrações. A sua característica essencial é a substituição da EDP por um conjunto de equações diferenciais ordinárias (EDO). A solução desejada da equação diferencial parcial se exprime então como uma soma constituída pelas soluções das equações diferenciais ordinárias. Ao encontrar as soluções gerais das equações ordinárias, a solução final será o produto das funções encontradas.

Neste artigo, propõe-se resolver a equação de Schrödinger (1), escrita em coordenadas esféricas, para o átomo de hidrogênio, através do método de separação de variáveis.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\operatorname{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\,\theta\cdot\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right]+$$
$$+V(r,\theta,\varphi)\psi(r,\theta,\varphi)=E\,\psi(r,\theta,\varphi) \qquad (1)$$

Segundo Schrödinger [8], “à primeira vista, esta equação parece oferecer aos maus meios de resolver problemas atômicos, por exemplo, a definição de níveis discretos de energia no átomo de hidrogênio. Tratando-se de uma equação diferencial parcial, oferece uma vasta multiplicidade de soluções, uma multiplicidade mesmo de uma maior ordem de magnitude transcendente ao sistema de soluções de equações diferenciais ordinárias da mecânica comum.”

Para a resolução, a função $\psi(r,\theta,\varphi)$ pode ser escrita como um produto de três funções, $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\cdot\Phi(\varphi)\cdot\Theta(\theta)$, onde $R(r)$ é uma função que depende somente de *r* e representa o movimento radial de afastamento do elétron. $\Phi(\varphi)$ é uma função que depende somente de φ e mostra a posição polar do elétron. $\Theta(\theta)$ é uma função que depende somente de θ e mede a posição azimutal da trajetória do elétron.

Assim, para resolver a equação de Schrödinger, é preciso encontrar as derivadas parciais de ψ em relação às variáveis *r*, φ e θ, dividir a equação por $R \cdot \Phi \cdot \Theta$, multiplicar os termos da equação resultante por $r^2 \mathrm{sen}^2\theta$ e, posteriormente, simplificar a mesma. Assim obtém-se a seguinte equação:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\mathrm{sen}^2\theta}{\mathrm{R}}\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dr}}\left(\mathrm{r}^2\cdot\mathrm{R}'\right)+\frac{\mathrm{sen}\theta}{\Theta}\cdot\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\mathrm{sen}\theta\cdot\Theta'\right)+\frac{\Phi''}{\Phi}\right]+\mathrm{V}(\mathrm{r},\theta,\varphi)\,\mathrm{r}^2\mathrm{sen}^2\theta-\mathrm{Er}^2\mathrm{sen}^2\theta=0 \qquad (1.1)$$

Em seguida, ao multiplicar todos os termos da equação (1.1) por $-2\mu/\hbar^2$ e sabendo que o potencial elétrico $V(r,\theta,\varphi) = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r$, tem-se:

$$\frac{\mathrm{sen}^2\theta}{R}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\cdot R'\right)+\frac{\mathrm{sen}\theta}{\Theta}\cdot\frac{d}{d\theta}\left(\mathrm{sen}\theta\cdot\Theta'\right)+\frac{\Phi''}{\Phi}\;-\frac{2\mu}{\hbar^2}r^2\mathrm{sen}^2\theta\left(\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-E\right)=0 \qquad (1.2)$$

Agora, resolvendo por separação de variáveis as equações (1.3) e (1.4)

$$\frac{\mathrm{sen}^2\theta}{R}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\cdot R'\right)+\frac{\mathrm{sen}\,\theta}{\Theta}\cdot\frac{d}{d\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\cdot\Theta'\right)-\frac{2\mu}{\hbar^2}r^2\mathrm{sen}^2\theta\left(\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-E\right)=m^2 \qquad (1.3)$$

e

$$\Phi''/\Phi = -m^2 \qquad (1.4)$$

chega-se a seguinte conclusão: na equação (1.4) as raízes do polinômio característico são $\lambda = \pm mi$ e *m* é um número inteiro não negativo, que representa o número quântico magnético. Dessa forma, para a solução $\lambda = mi$, ou seja, o movimento de giro elétron no sentido horário, será :

$$\Phi(\varphi) = N\cdot e^{im\varphi} \qquad (1.5)$$

sendo que $\Phi(\varphi)$ é a função onda do átomo de hidrogênio, a qual contém toda a dependência em função do potencial φ, onde φ varia de 0 a 2π. Portanto, para encontrar *N* é preciso normalizar a função (1.5). Deste modo, basta substituir o valor de $N = 1/\sqrt{2\pi}$, em (1.4). Assim, $\Phi_m(\varphi) = (1/\sqrt{2\pi})\cdot e^{im\varphi}$.

Tomando a equação (1.2), chega-se as seguintes equações:

$$\frac{1}{R}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\cdot R'\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}r^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)=l(l+1) \qquad (1.6)$$

e

$$-\frac{1}{\Theta \operatorname{sen}\theta}\cdot\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\cdot\Theta'\right)-\frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta}=l(l+1) \tag{1.7}$$

Organizando e simplificando (1.6) :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)R(r)+\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)=0 \tag{1.8}$$

A equação (1.8) é a equação radial, cujas soluções são as funções de Laguerre. Então, a solução pode ser escrita na forma de

$$R_{nl}(r)=N_{nl}e^{-1/2\xi}\xi^{l}L_{n+1}^{2l+1}(\xi)$$

Para a equação (1.7) :

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\cdot\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\cdot\Theta'\right)+\left(\frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta}+l(l+1)\right)\Theta=0 \tag{1.9}$$

Ao fazer as transformações necessárias e substituições, encontra-se

$$\frac{d}{du}\left[\left(1-u^2\right)\frac{d\Theta(u)}{du}\right]+\left(\frac{m^2}{\left(1-u^2\right)}+l(l+1)\right)\Theta(u)=0 \tag{1.10}$$

As soluções da equação (1.10), conhecidas como equação polar, é através dos polinômios associados de Legendre. As soluções aceitáveis dessa equação terão a seguinte forma:

$$\Theta_{\mathrm{l,m}}(\theta)=B_{l,m}sen^{m}\theta\cdot P_{l,m}(u) \tag{1.11}$$

Deve-se saber também que se $|m|>l=0,1,2,...$, então, $\Theta_{l,m}=0$. Por isso limita-se o módulo de *m* ao intervalo $0\le|m|\le l$, onde *l* = 0,1,2,... e representa o número quântico azimutal. Esse número determina a forma do orbital, ou seja, determina o momentum angular do elétron, que é ligado à sua energia cinética. A energia cinética é relacionada com o movimento angular do elétron, então depende de *l*, mas é limitada pela energia total do sistema, que é determinado por *n*.

Dessa forma, a solução da equação (1.11) será a expressão (1.12)

$$\Theta_{\mathrm{l,m}}(\theta)=\left\{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}\right\}^{\frac{1}{2}}\cdot\left(1-u^2\right)^{\frac{m}{2}}\cdot\frac{d^{|m|}}{du^{|m|}}\cdot\frac{1}{2^l l!}\cdot\frac{d^l\left[\left(u^2-1\right)^l\right]}{du^l}sen^{m}\theta \tag{1.12}$$

Enfim, como citou-se inicialmente, a resolução para o átomo de hidrogênio é $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot\Phi(\varphi)\cdot\Theta(\theta)$, isso nos leva à seguinte solução:

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = \left\{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \cdot \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2} \cdot e^{-\frac{1}{2}\xi} \cdot \sum_{p=0}^{n-l-1}(-1)^p \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-p)!(2l+1+p)!\,p!}\xi^p \cdot \left\{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}\right\}^{\frac{1}{2}} \cdot$$

$$(1-u^2)^{\frac{m}{2}} \cdot \frac{d^{|m|}}{du^{|m|}} \cdot \frac{1}{2^l\,l!} \cdot \frac{d^l\left[(u^2-1)^l\right]}{du^l} sen^m\theta \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im\varphi}$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Um orbital é, essencialmente, o de estado do elétron dentro do átomo, ou seja, é região da eletrosfera onde há maior probabilidade de estar localizado o elétron do átomo.

Todo orbital do átomo de hidrogênio é definido por três números quânticos: *n*, *l*, *m*. Os dois números *l* e *m* vêm das soluções angulares. Quando *n* = 1 diz-se que o elétron está na camada *K*. Para *n* = 2,3,4,..., diz-se que o elétron está na camada *L*, *M, N*, *O*, *P* ou *Q*. Por sua vez, cada camada é dividida em subcamadas, que correspondem aos diferentes conjuntos de números quânticos *l* e *m*. Como *l* é dependente do valor de *n*, é possível saber para cada nível de energia do átomo de hidrogênio o número e tipo de orbitais possíveis. Assim, *n* está relacionado com a dimensão do orbital.

É possível afirmar que para um dado nível de energia, caracterizado pelo valor de *l*, existem 2*l*+1 possíveis autofunções, determinadas pelo valor de *m* admitido, já que *m* = -*l*, -(*l*-1), ...,0, 1... *l*.

No caso do átomo de hidrogênio as condições $-l \le m \le l$ e $0 \le l \le n-1$, levam a n^2 autofunções para cada valor próprio de nível de energia.

Nas figuras a seguir observam-se algumas funções $Y_{l,m}(\theta,\varphi) = \Theta_{l,m}(\theta).\Phi_m(\varphi)$ em diagramas polares em três dimensões, construídos no aplicativo Maple 10, que ilustram as afirmações feitas anteriormente. O ângulo θ mede-se ao respeito do eixo *z*, por isso usa-se $\theta = \pi/2 - \theta_0$.

A FIGURA 2 representa o orbital do nível um, em três dimensões. Assume-se o conjunto de valores $n = 1$, $l = 0$ e $m = 0$, para obter a relação $Y_{0,0}(\theta) = \sqrt{1/4\pi}$.

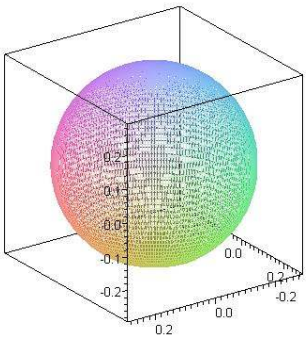


Figura 2. Representação em três dimensões do orbital do nível um do átomo de hidrogênio.

Para o conjunto de valores $n=2$, $l=1$ e $m=0$, tem-se $Y_{1,0}(\theta)=\sqrt{3/4\pi}\cdot\cos\theta$. Este resultado está representado pela FIGURA 3.

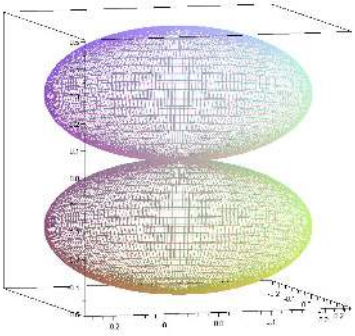


Figura 3. Representação em três dimensões do orbital do nível 2 do átomo de hidrogênio, com *m*=0.

A FIGURA 4 apresenta o orbital do nível 3, em três dimensões, sendo $Y_{2,0}(\theta)=\frac{1}{2}\cdot\sqrt{\frac{5}{4\pi}}\left(3\cos^2\theta-1\right)$ a expressão que origina os gráficos, com o conjunto de valores $n=3$, $l=2$ e $m=0$.

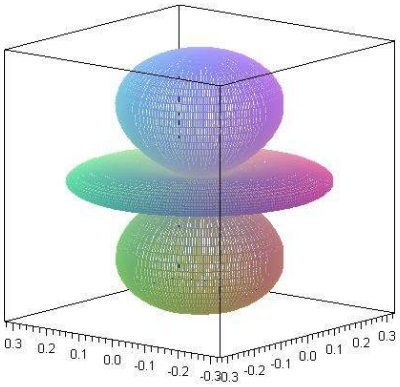


Figura 4. Representação em três dimensões do orbital do nível 3 do átomo de hidrogênio, com *m*=0.

Observando as figuras acima, pode-se afirmar que, quando se resolve a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, obtêm-se as energias para os níveis energéticos e os orbitais atômicos. Encontrando assim um diagrama de níveis energéticos no interior do átomo, isto é, um átomo constitui-se de um sistema energético quantizado.

Para validar as simulações realizadas, utilizou-se o *software Hydrogenic Atom Viewer* v.15 [2]. As FIGURAS 5 e 6, comprovam que os resultados encontrados, a partir da solução analítica da equação de Schrödinger, estão de acordo com os encontrados na literatura.

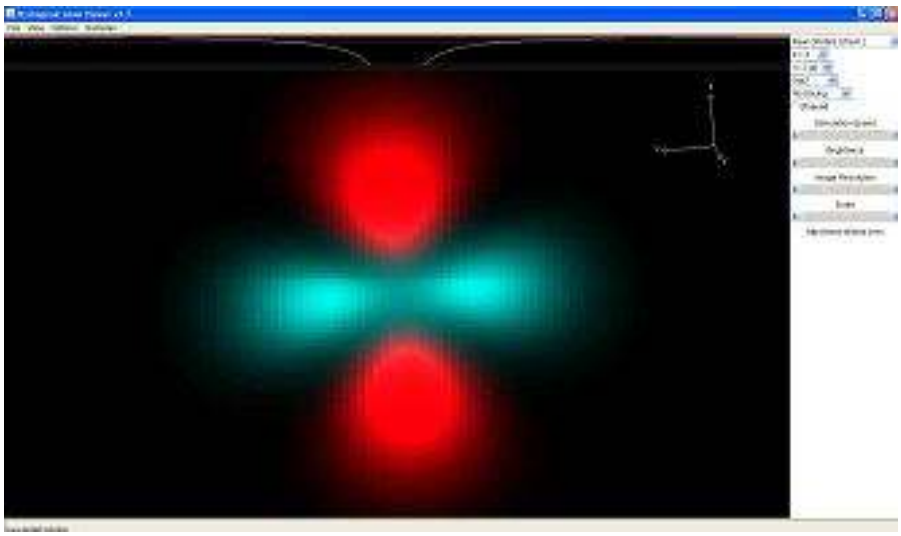


Figura 5. Representação do orbital 3d, considerando *n*=3, *l*=2 e *m*=0.

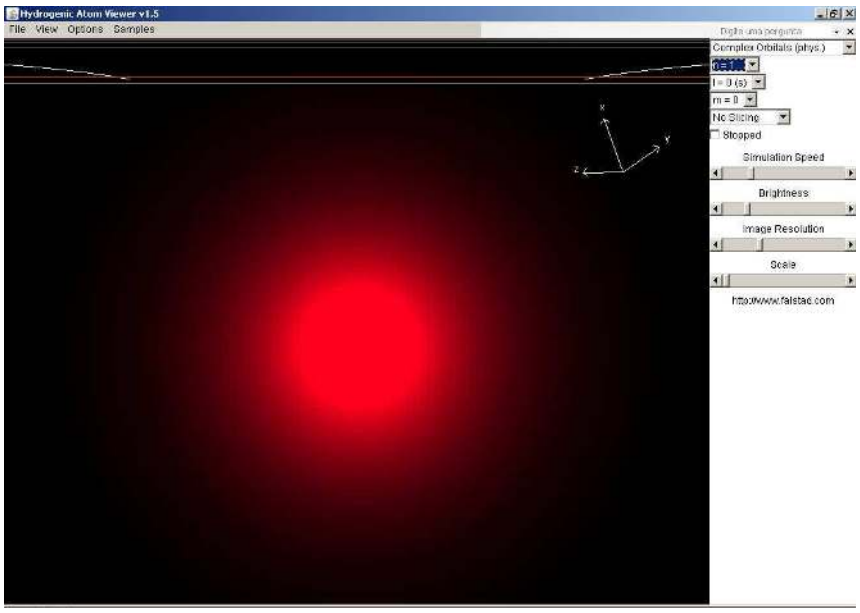


Figura 6. Representação do orbital 1s, considerando *n*=1, *l*=0 e *m*=0.

Constata-se que o conteúdo energético do átomo vai aumentando a cada camada energética. Isso ocorre porque o elétron em determinado ponto de distância do núcleo começa a entrar em excitação liberando, assim, energia. Além disso, um elétron só pode assumir determinados níveis de energia no átomo, aos quais corresponde um número quântico principal, n, n = 1, 2,...,+∞, e está relacionado com a dimensão da orbital, com a energia do nível da orbital.

O número quântico de momento angular l, l = 0, 1, 2,..., n-1 está relacionado com a forma da orbital, especifica o tipo de orbital. Já, o número quântico magnético m, m = -l,..., 0,..., +l está relacionado com a orientação das orbitais no espaço

CONCLUSÕES

O átomo de hidrogênio é um sistema complexo, apesar de ser um átomo com uma constituição muito simples, é um sistema tridimensional, o que obriga à utilização da equação de Schrödinger a três dimensões, a energia potencial do seu elétron varia com a posição.

A equação de Schrödinger nada mais é do que uma equação diferencial de segunda ordem, a qual pode ser aplicada a um sistema como o átomo de hidrogênio, e assim, se calcular os níveis de energias correspondentes.

A equação de Schrödinger é de fácil utilização para o átomo de hidrogênio, porém, quando aumentado o número atômico, os métodos numéricos são mais eficazes e facilitam a resolução do problema. Essa equação encontra limitações, pois só se aplica a partículas com velocidades baixas;

Os gráficos apresentam algumas formas e posições para o átomo de hidrogênio, que estão de perfeito acordo com a literatura, e para confirmar a veracidade das respostas utilizou-se o *software Hydrogenic Atom Viewer* v.15. Nas figuras pode-se entender a transição que o elétron faz nos orbitais e que quanto mais longe do núcleo o elétron começa a entrar em excitação, ficando assim cada vez mais rápido o que faz ocorrer a troca para outros níveis de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BOYCE, W.E.; DIPRIMA, R.C. *Equações diferenciais elementares e problemas de valores de contorno*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1998.

[2] FALSTAD, P. *Hydrogenic Atom Viewer.* v.15, 2008. Disponível em: <http://www.falstad.com/mathphysics.html>. Acesso em: 30 de Abril de 2010.

[3] FELTRE, R. *Fundamentos da Química.* São Paulo: Editora Moderna, volume único,1996.

[4] FORMOSINHO, S.J.; VARANDAS, A.J.C. *Estrutura e reactividade molecular: uma introdução com base no modelo da caixa de potencial*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

[5] KAPLAN, W. *Cálculo avançado*. São Paulo: Edgard Blücher, v.2, [19--].

[6] PESSOA Jr., O. *Conceitos de física quântica*. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

[7] POHL, H.A. *Introdução à mecânica quântica.* São Paulo: Edgard Blücher, 1971.

[8] SCHRÖDINGER; E. An Undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules.*The Physical Review*, v.28, n.6, p.1049-1070, dez. 1926.

[9] SEARS, F.; YOUNG, H.D.; ZEMANSKI, M. W. *Física.* 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. v.1.

[10] STEPHENSON, G. *Uma introdução às equações diferenciais parciais para estudantes de ciência*. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

[11] ZILL, D.G. *Equações diferenciais,* São Paulo: Pioneira, 2003.