

A equação de Schrödinger independente do tempo

1 Estados estacionários

Até agora nós introduzimos a função de onda da partícula e discutimos sua interpretação, a interpretação probabilística de Born para a função de onda e indicamos como, dada a função de onda, podemos calcular várias quantidades, como valores médios de medidas de variáveis dinâmicas e como resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo para a partícula livre.

Nesse ponto vamos discutir como resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo para um potencial qualquer $V(x)$, independente do tempo. Como no caso da partícula livre, vamos resolver a equação de Schrödinger pelo método da separação de variáveis, isto é, procuramos soluções que sejam um produto de uma função de x e uma função de t ,

$$\Psi(x, t) = \psi(x) F(t).$$

Então

$$\frac{i\hbar}{F(t)} \frac{dF}{dt}(t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2}(x) + V(x)\psi(x) \right] \frac{1}{\psi(x)}.$$

Como o lado esquerdo é uma função só de t e o lado direito só de x , ambos têm que ser iguais a uma constante, E :

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar}{F(t)} \frac{dF}{dt}(t) &= E \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2}(x) + V(x)\psi(x) &= E\psi(x) \end{aligned} \quad (1)$$

que reduz a equação à derivadas parciais à duas equações diferenciais ordinárias. A solução para $F(t)$ é

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

onde incorporamos uma constante na definição de $\psi(x)$.

A equação (1) é a equação de Schrödinger independente do tempo e neste capítulo vamos resolvê-la para potenciais específicos. Antes disto, vamos enumerar propriedades das soluções separáveis,

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}.$$

1) Elas são estacionárias

1a) Densidade de probabilidade independente do tempo

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2 = \text{constante no tempo}.$$

1b) Valores médios das medidas de qualquer variável dinâmica é constante no tempo

$$\begin{aligned} \langle Q(x, p) \rangle &= \int \Psi^*(x, t) Q(\hat{x}, \hat{p}) \Psi(x, t) \\ &= \int \psi^*(x) Q(\hat{x}, \hat{p}) \psi(x). \end{aligned}$$

Num estado estacionário nada muda com o tempo!

2) Soluções separáveis tem energia definida

Dado o operador hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}).$$

a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita como,

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x).$$

onde E é a energia do sistema.

Calculo do valor médio das medidas da energia da partícula:

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= \int \Psi^*(x, t) \hat{H} \Psi(x, t) dx \\ &= \int \psi^*(x) \hat{H} \psi(x) dx = \int \psi^*(x) E \psi(x) dx \\ &= E \int |\psi(x)|^2 dx = E\end{aligned}$$

Calculo do valor médio das medidas do quadrado da energia da partícula

$$\begin{aligned}\langle H^2 \rangle &= \int \Psi^*(x, t) \hat{H}^2 \Psi(x, t) dx \\ &= \int \psi^*(x) \hat{H}^2 \psi(x) dx = \int \psi^*(x) E^2 \psi(x) dx \\ &= E^2 \int |\psi(x)|^2 dx = E^2\end{aligned}$$

onde usamos $\hat{H}^2 \psi(x) = \hat{H}(\hat{H}\psi(x)) = E\hat{H}\psi(x) = E^2\psi(x)$.

Calculando o desvio padrão das medidas da energia

$$\sigma_H = \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2} = 0.$$

verificamos que ele é nulo.

Significado da dispersão nula: qualquer medida da energia sempre fornece o mesmo valor. Estados estacionários têm uma energia bem definida. Note que aqui temos um exemplo de uma medida que não altera o estado da partícula.

3) Completeza dos estados estacionários .

A solução geral da equação de Schrödinger dependente do tempo é uma combinação linear dos estados estacionários. Soluções da equação de Schrödinger independente do tempo definem uma coleção de soluções (possivelmente infinita) cada uma associada a um valor diferente da energia (E_1, E_2, \dots). Como já mencionamos qualquer combinação linear de soluções da equação de Schrödinger dependente do tempo é também uma solução

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}.$$

Essa é a solução mais geral se qualquer função de onda do estado inicial puder ser escrita como uma combinação linear das soluções da equação de Schrödinger independente do tempo, onde os c_n são os coeficientes dessa expansão

$$\Psi(x, t_0) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t_0}.$$

Essa propriedade corresponde a completeza dos estados estacionários.

Exemplo 1: O poço quadrado infinito

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{nos outros casos.} \end{cases}$$

Para $0 \leq x \leq a$ a partícula é livre e a T.I.S.E. fica igual a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2}(x) = E \psi(x)$$

com $E > 0$. Fazendo a transformação de variável

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

a equação pode ser escrita como :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2}(x) = -k^2 \psi(x)$$

cuja solução geral é da forma

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx.$$

As soluções da equação de Schrodinger devem satisfazer as seguintes condições de contorno:

- a) A função de onda é contínua.
- b) A derivada da função de onda é contínua, exceto nos pontos onde $V(x)$ é singular.

Neste exemplo, precisamos satisfazer apenas a continuidade da função de onda :

- $\psi(x) = 0$ se x está fora do intervalo $[0, a]$
- $\psi(0) = \psi(a) = 0$

$$\begin{aligned} \psi(0) = 0 & \rightarrow B = 0 \\ \psi(a) = 0 & \rightarrow A \sin ka + B \cos ka = 0 \end{aligned}$$

Como $A \neq 0$ pois $\psi(x)$ não é identicamente nula, temos que

$$\sin ka = 0$$

cuja solução é ,

$$ka = n\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

onde eliminamos $n = 0$ pois implica $\psi(x) = 0$ e n negativo cuja função de onda não difere da função de onda com n positivo.

Desse modo , a função de onda e os níveis de energia são dados por:

$$\psi_n(x) = A \sin \frac{n\pi x}{a}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}.$$

Energia da partícula assume valores discretos. A é fixado normalizando $\psi_n(x)$

$$\begin{aligned} \int |\psi_n(x)|^2 dx &= A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = A^2 \frac{a}{\pi} \int_0^\pi \sin^2 n\theta d\theta \\ &= A^2 \frac{a}{\pi} \int_0^\pi \frac{1 - \cos 2n\theta}{2} d\theta = A^2 \frac{a}{\pi} \frac{\pi}{2} \\ &= A^2 \frac{a}{2} = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}. \end{aligned}$$

Logo

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}.$$

a) O estado fundamental é o estado de mais baixa energia, no nosso caso o estado com $n=1$. Os outros estados com $n \neq 1$ são os estados excitados cuja energia cresce como n^2 .

b) Os estados são pares ou ímpares com respeito à reflexão em torno do centro do poço:

$$x \rightarrow a - x$$

$$\psi_n(a-x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(n\pi - \frac{n\pi x}{a} \right) = \begin{cases} -\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} & \text{se } n \text{ par} \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} & \text{se } n \text{ ímpar} \end{cases}$$

$$\psi_n(x) = \begin{cases} -\psi_n(a-x) & \text{se } n \text{ par (ímpar por reflexão)} \\ \psi_n(a-x) & \text{se } n \text{ ímpar (par por reflexão)}. \end{cases}$$

c) Quando a energia cresce, cada estado sucessivo ganha um nó (zero) na função de onda.

d) Estados com energias diferentes são ortogonais:

$$\int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = 0 \quad \text{se } m \neq n.$$

$$\begin{aligned} \int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx &= \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{m\pi x}{a} dx \\ &= \frac{1}{a} \int_0^a \left[\cos \frac{(m-n)\pi x}{a} - \cos \frac{(m+n)\pi x}{a} \right] dx \\ &= \frac{1}{(m-n)\pi} \sin(m-n)\pi - \frac{1}{(m+n)\pi} \sin(m+n)\pi \\ &= 0. \end{aligned}$$

Combinando ortogonalidade e normalização

$$\int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn}$$

onde

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{se } m = n \\ 0 & \text{se } m \neq n. \end{cases}$$

Nesse caso dizemos que os estados estacionários $\psi_n(x)$ são ortonormais.

e) Eles formam um conjunto completo. Qualquer função que se anula em $x = 0$ e $x = a$ pode ser expandida como

$$\Psi(x, 0) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

(caso particular da expansão de uma função periódica numa série de Fourier, i.e., qualquer função definida no intervalo $[-a, a]$ com $f(a) = f(-a)$ pode ser expandida numa série de Fourier).

Usando a ortogonalidade dos estados estacionários

$$c_n = \int \psi_n^*(x) \Psi(x, 0) dx.$$

Assim a solução mais geral da equação de Schrödinger dependente do tempo para o poço quadrado infinito pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \\ &= \sum_n c_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} e^{-i \frac{\hbar n^2 \pi^2}{2ma^2} t}. \end{aligned}$$

2 Estados de espalhamento. Estados ligados

Até agora encontramos dois tipos de soluções da equação de Schrödinger independente do tempo. Soluções normalizadas onde as energias assumem valores discretos (poço quadrado infinito) e soluções não-normalizáveis para os quais as energias estão num contínuo, partícula livre. No primeiro caso os estados estacionários representam possíveis estados da partícula, no segundo caso não representam, mas em ambos os casos, a solução mais geral da equação de Schrödinger dependente do tempo pode ser escrita como uma combinação linear dos estados estacionários. Qual é o significado físico dessa distinção?

Na Mecânica Clássica temos dois tipos de movimento dependendo do valor de E . Se $E < V(+\infty)$ e $E < V(-\infty)$ o movimento é limitado. Se $E > V(+\infty)$ e (ou) $E > V(-\infty) > 0$ o movimento é ilimitado. Na Mecânica Quântica se o movimento é limitado classicamente, isto é $E < V(+\infty)$ e $E < V(-\infty)$ os estados estacionários são normalizáveis, as energias discretas. Estes estados são chamados de estados ligados. Por outro lado se o movimento é ilimitado classicamente, isto é, $E > V(+\infty)$ e (ou) $E > V(-\infty)$, a partícula não fica confinada no espaço, as energias estão num contínuo e o estado estacionário não é normalizável. Estes estados são chamados de estados de espalhamento.

Exemplo 2

Como um exemplo vamos considerar o potencial de um poço quadrado finito, atrativo

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & -a < x < a \\ 0 & \text{nos outros casos.} \end{cases}$$

a) $E > 0$. Estados de espalhamento.

Vamos dividir o espaço em três regiões, I se $x < -a$, II se $-a < x < a$ e III se $x > a$

I) Na região I o potencial é nulo e a equação de Schrödinger se reduz à equação de Schrödinger de uma partícula livre

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2}(x) = E \psi(x)$$

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

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}(x) = -k^2\psi(x).$$

II) Dentro do poço, a equação de Schrödinger fica igual a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2}(x) - V_0\psi(x) = E\psi(x)$$

$$q^2 = \frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}.$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}(x) = -q^2\psi(x).$$

III) Na região III a partícula é livre e a equação de Schrödinger é idêntica à equação de Schrödinger na região I ,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}(x) = -k^2\psi(x).$$

A solução geral em cada região é da forma ,

I)

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

com Ae^{ikx} sendo a onda incidente a esquerda e Be^{-ikx} a onda refletida a esquerda,

II) A função de onda dentro do poço fica igual a

$$\psi_{II}(x) = F \sin qx + G \cos qx.$$

III)

A função de onda à direita do poço fica igual a ,

$$\psi_{III}(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}$$

com Ce^{ikx} sendo a onda refletida a direita e De^{-ikx} a onda incidente a direita.

Vamos considerar a condição de contorno de uma onda incidente à esquerda, uma onda refletida e uma onda transmitida, o que impõe $D=0$.

Para calcularmos as cinco constantes temos quatro condições de contorno pois

a) $\psi(x)$ é contínua.

b) $\frac{d\psi}{dx}(x)$ é contínua exceto nos pontos onde $V(x)$ é infinito.

Precisamos de mais uma equação para tornar o sistema determinado e a escolha ,que captura as condições experimentais ,é supor conhecido o valor de A,a amplitude da onda incidente

Continuidade da função de onda :

$$\begin{aligned}\psi_I(-a) &= \psi_{II}(-a), \\ \psi_{II}(a) &= \psi_{III}(a).\end{aligned}$$

Continuidade da derivada da função de onda:

$$\begin{aligned}\frac{d\psi_I}{dx}(-a) &= \frac{d\psi_{II}}{dx}(-a), \\ \frac{d\psi_{II}}{dx}(a) &= \frac{d\psi_{III}}{dx}(a).\end{aligned}$$

Com isto temos 4 equações envolvendo as constantes:

$$\begin{aligned} Ae^{-ika} + Be^{ika} &= -F \sin qa + G \cos qa \\ Ce^{ika} &= F \sin qa + G \cos qa \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} ikAe^{-ika} - ikBe^{ika} &= qF \cos qa + qG \sin qa \\ ikCe^{ika} &= qF \cos qa - qG \sin qa. \end{aligned}$$

Resolvendo essas equações temos que

$$\begin{aligned} \frac{C}{A} &= e^{-2ika} \frac{2kq}{2kq \cos 2qa - i(k^2 + q^2) \sin 2qa} \\ \frac{B}{A} &= e^{-2ika} \frac{i(q^2 - k^2) \sin 2qa}{2kq \cos 2qa - i(k^2 + q^2) \sin 2qa} \end{aligned}$$

Duas quantidades de interesse são os coeficientes de transmissão e reflexão definidos como $R = \left| \frac{B}{A} \right|^2$ e $T = \left| \frac{C}{A} \right|^2$. No exemplo eles são iguais à:

$$\begin{aligned} T &= \frac{4k^2 q^2}{4k^2 q^2 + (q^2 - k^2)^2 \sin^2 2qa} \\ R &= \frac{(q^2 - k^2)^2 \sin^2 2qa}{4k^2 q^2 + (q^2 - k^2)^2 \sin^2 2qa} \end{aligned}$$

Note que o potencial fica transparente, $T = 1$, quando $2qa = n\pi$, n inteiro positivo. Em termos dos níveis de energia, a transparência ocorre quando

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m(2a)^2} - V_0$$

que coincidem com os níveis de energia no poço quadrado infinito de largura $2a$.

Outra observação é que $R+T=1$, como deveria, pela interpretação física dessas quantidades.

b) $-V_0 < E < 0$. Estados ligados

A equação de Schrodinger independente do tempo nas três regiões são dadas por:

I)

$$\frac{d^2 \psi_I}{dx^2}(x) = k^2 \psi_I(x)$$

II)

$$\frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2}(x) = -q^2 \psi_{II}(x)$$

III)

$$\frac{d^2 \psi_{III}}{dx^2}(x) = k^2 \psi_{III}(x)$$

onde definimos

$$\begin{aligned} k^2 &= \frac{2m|E|}{\hbar^2} \\ q^2 &= \frac{2mV_0}{\hbar^2} - k^2 \end{aligned}$$

Em cada região, a solução normalizável mais geral é da forma:

$$I) \psi_I(x) = Ae^{kx} \quad x < -a$$

$$\text{II) } \psi_{II}(x) = C \cos qx + D \sin qx \quad -a < x < a$$

$$\text{III) } \psi_{III}(x) = B e^{-kx} \quad x > a$$

A hamiltoniana é invariante por reflexão em torno da origem. Uma consequência dessa invariância é a existência de duas classes de estados ligados, estados pares e ímpares pela reflexão.

- Soluções pares:

$$\psi(x) = \psi(-x)$$

que no nosso caso requer que:

$$\psi_{III}(x) = \psi_{III}(-x)$$

$$\psi_{II}(x) = \psi_{II}(-x)$$

Então as soluções pares são da forma:

I)

$$\psi_I(x) = A e^{kx}$$

II)

$$\psi_{II}(x) = B \cos qx$$

III)

$$\psi_{III}(x) = A e^{-kx}$$

- Soluções ímpares:

$$\psi(x) = -\psi(-x)$$

que, como no caso anterior, requer que :

$$\psi_{III}(x) = -\psi_{III}(-x)$$

$$\psi_{II}(x) = -\psi_{II}(-x)$$

então,

I)

$$\psi_I(x) = A e^{kx}$$

II)

$$\psi_{II}(x) = B \sin qx$$

III)

$$\psi_{III}(x) = -A e^{-kx}$$

Vamos resolver separadamente cada um dos casos. Observe que, por causa da simetria, precisamos considerar a condição de contorno apenas num dos pontos.

Soluções pares

Continuidade da função de onda e sua derivada em $x = a$:

$$\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a)$$

$$\frac{d\psi_{II}}{dx}(a) = \frac{d\psi_{III}}{dx}(a)$$

que é igual a:

$$Ae^{-ka} = B \cos qa$$

$$-kAe^{-ka} = -Bq \sin qa$$

Essas duas equações podem ser escritas como :

$$k = q \tan qa$$

$$B = Ae^{-ka} \sec qa$$

Níveis de energia.

A primeira delas só depende de E e determina os níveis de energia da partícula. Vamos achar os níveis de energia resolvendo a equação transcendental

$$\tan y = \sqrt{\frac{y_0^2}{y^2} - 1}$$

onde introduzimos as quantidades

$$y = qa$$

e

$$y_0^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} a^2$$

Uma vez resolvida a equação acima, os níveis de energia são iguais a:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2ma^2} y_n^2 - V_0$$

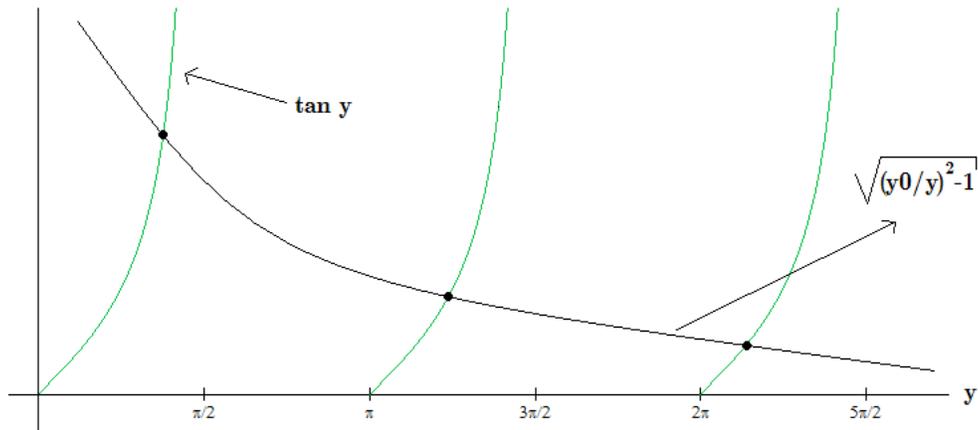


Figura 1:

Propriedades das soluções pares .

(i) Sempre existe um estado ligado.

(ii) Número de estados ligados finito. Se $(n - 1)\pi < y_0 < n\pi$ com $n \geq 1$ existem n estados ligados. Dois casos limites são importantes:

1. *Poço profundo e largo:* $y_0 \gg 1$

Interseção das duas curvas ocorre para valores de y próximos de $n\frac{\pi}{2}$, n ímpar. Nesse limite os níveis de energia são dados por:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m (2a)^2} - V_0$$

que é igual a energia num poço infinito, de largura $2a$, dos estados pares por reflexão em torno do centro do poço.

2. *Poço raso e estreito:* $y_0 \ll 1$

A medida que y_0 diminui o número de estados ligados decresce até que resta apenas um estado ligado.

Soluções ímpares

As duas equações são

$$-Ae^{-ka} = B \sin qa$$

$$kAe^{-ka} = Bq \cos qa$$

que podem ser escritas como:

$$\cot qa = -\frac{k}{q}$$

$$B = -Ae^{-ka} \csc qa$$

Nesse caso procedemos como no caso anterior onde os níveis de energia são determinados pela equação:

$$\cot y = -\sqrt{\frac{y_0^2}{y^2} - 1}. \quad (2)$$

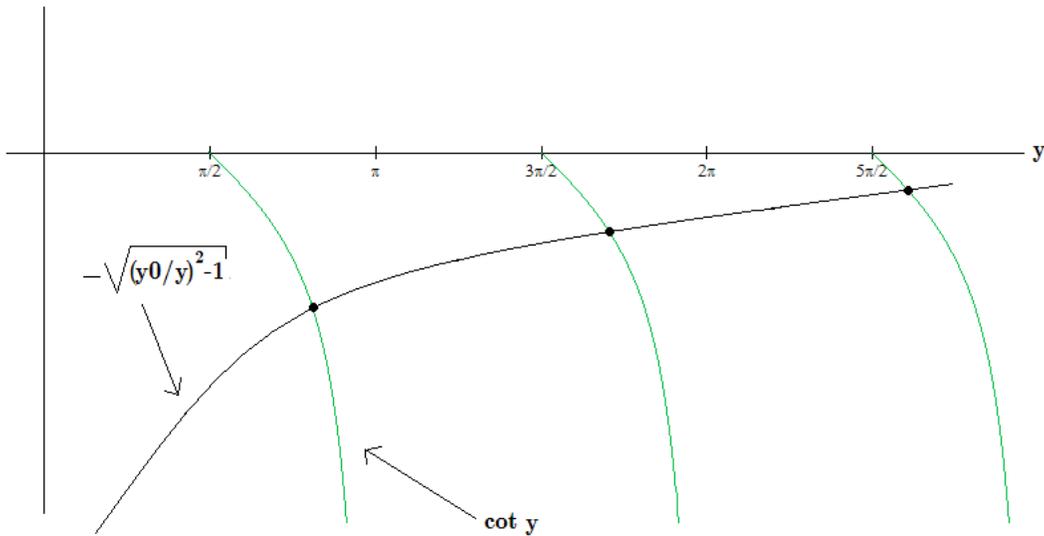


Figura 2:

Propriedades das soluções ímpares .

(i) Nem sempre existe um estado ligado. O valor crítico de y_0 sendo , $y_0 = \frac{\pi}{2}$

(ii) Número de estados ligados finito. Se $(2n - 1)\frac{\pi}{2} < y_0 < (2n + 1)\frac{\pi}{2}$, existem n estados ligados. Dois casos limites são importantes

1. *Poço profundo e largo*: $y_0 \gg 1$

Interseção das duas curvas ocorre para valores de y próximos de $n\pi$. Nesse limite os níveis de energia são dados por:

$$E_n = \frac{\hbar^2(2n)^2\pi^2}{2m(2a)^2} - V_0$$

que é igual a energia num poço infinito de largura $2a$, dos estados ímpares por reflexão em torno do centro do poço.

2. *Poço raso e estreito*: $y_0 \ll 1$

A medida que y_0 diminui o número de estados ligados decresce até que os estados ligados desaparecem, quando $y_0 < \frac{\pi}{2}$.

Equação da continuidade

Vínculos impostos pela equação da continuidade.

A equação da continuidade para a densidade de probabilidade é dada por :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial j}{\partial x}(x, t) = 0$$

com

$$\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = |\Psi(x)|^2$$

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \Psi^*(x, t) \frac{\partial \Psi}{\partial x}(x, t) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \psi^*(x) \frac{\partial \psi}{\partial x}(x).$$

Em estados estacionários a densidade de probabilidade e a densidade de corrente de probabilidade são independentes do tempo. Além disso, pela equação da continuidade, $\frac{\partial j}{\partial x}(x) = 0$, assim a densidade de corrente de probabilidade $j(x)$ é constante, isto é, não depende do tempo nem da posição.

Calculando a corrente de probabilidade na região à esquerda do poço:

$$\psi_I^*(x) = A^* e^{-ikx} + B^* e^{ikx}, \quad \frac{\partial \psi_I}{\partial x}(x) = ik(Ae^{ikx} - Be^{-ikx})$$

$$\psi_I^*(x) \frac{\partial \psi_I}{\partial x}(x) = ik(|A|^2 - |B|^2 + AB^* e^{2ikx} - A^* B e^{-2ikx})$$

de modo que

$$j_I = \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2)$$

De modo análogo podemos calcular a corrente de probabilidade à direita do poço:

$$j_{III} = \frac{\hbar k}{m} (|C|^2 - |D|^2)$$

Pela equação da continuidade temos a relação

$$|A|^2 - |B|^2 = |C|^2 - |D|^2$$

3 Matriz S

Propriedades gerais dos estados de espalhamento que independem da forma específica do potencial serão agora discutidas.

Considere o espalhamento de uma partícula por um potencial de alcance finito, ver figura

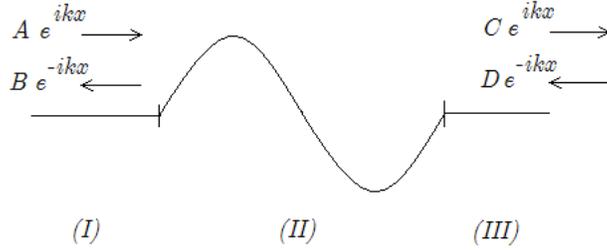


Figura 3:

Nas regiões I e III o potencial é nulo e a equação de Schrödinger se reduz à equação de uma partícula livre cujas soluções são:

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

$$\psi_{III}(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}.$$

A continuidade da função de onda e da sua derivada nos fornece duas equações envolvendo essas constantes o que nos permite determinar as amplitudes das ondas refletidas (B, C) em termos das amplitudes das ondas incidentes (A, D)

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}$$

ou

$$\begin{aligned} B &= S_{11}A + S_{12}D \\ C &= S_{21}A + S_{22}D. \end{aligned}$$

Pela equação da continuidade a corrente é uma constante e assim temos

$$|A|^2 + |D|^2 = |B|^2 + |C|^2.$$

Vamos usar a relação acima para mostrar uma propriedade importante da matriz S . Note que

$$|B|^2 = |S_{11}|^2 |A|^2 + |S_{12}|^2 |D|^2 + S_{11}S_{12}^* AD^* + S_{11}^* S_{12} A^* D$$

$$|C|^2 = |S_{21}|^2 |A|^2 + |S_{22}|^2 |D|^2 + S_{21}S_{22}^* AD^* + S_{21}^* S_{22} A^* D$$

De $|A|^2 + |D|^2 = |B|^2 + |C|^2$, mostra-se facilmente que:

$$S_{11}^* S_{11} + S_{21}^* S_{21} = 1 \quad S_{11}^* S_{12} + S_{21}^* S_{22} = 0$$

$$S_{12}^* S_{11} + S_{22}^* S_{21} = 0 \quad S_{12}^* S_{12} + S_{22}^* S_{22} = 1$$

que pode ser escrita como

$$\begin{pmatrix} S_{11}^* & S_{21}^* \\ S_{12}^* & S_{22}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Se U^\dagger é a matriz hermiteana conjugada de U , então seus elementos estão relacionados, $U_{jk}^\dagger = U_{kj}^*$. Uma matriz cuja inversa é igual a sua hermiteana conjugada, é uma matriz unitária.

O vínculo imposto pela equação da continuidade requer que S seja uma matriz unitária

$$S^\dagger S = 1$$

4 Estados ligados e matriz S

No caso de estados ligados a energia é negativa o que requer fazermos k complexo, $k = i\kappa, \kappa > 0$

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}.$$

Como no caso de estados ligados a função de onda tem que ser normalizável vemos que os coeficientes D e A tem que se anular com B e C diferentes de zero.

I) $A=0$

$$\psi_I(x) = B e^{\kappa x}.$$

III) $D=0$

$$\psi_{III}(x) = C e^{-\kappa x}.$$

Da definição da matriz S

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}$$

podemos concluir que isto só é possível se os elementos da matriz são singulares. Assim vemos que existe uma correspondência entre as energias dos estados ligados e singularidades (pólos) de S no eixo imaginário positivo quando fazemos $k = i\kappa$.