Física Quântica I / Mecânica Quântica

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

Lição 15

Equações de onda de Schrödinger

Dependência temporal da função de onda

Equação de Schrödinger independente do tempo

Solução da ESIT para uma partícula livre

Extensão às 3 dimensões do espaço físico e várias partículas

Conversão da descrição clássica para a descrição quântica

Dependência temporal da função de onda

Aprendemos que, sempre que o Hamiltoniano $\hat{\mathrm{H}}$ não varia no tempo, temos a solução geral (L-10)

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}\,|\psi(t)\rangle \quad \longrightarrow \quad |\psi(t)\rangle = \sum_n \langle \varepsilon_n|\psi(0)\rangle\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\,|\varepsilon_n\rangle,$$

e que, na prática, isto requer apenas determinar o espectro e auto-estados de $\hat{\mathrm{H}}$:

$$\hat{\mathrm{H}}|\varepsilon_n\rangle = E_n\,|\varepsilon_n\rangle, \qquad \text{Eq. Schröd. independente do tempo (ESIT).}$$

Expressando $|\psi(t)\rangle$ na base de posição,

$$\psi(x,t) \equiv \langle x|\psi(t)\rangle = \sum_n \langle \varepsilon_n|\psi(0)\rangle e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\,\langle x|\varepsilon_n\rangle = \sum_n \langle \varepsilon_n|\psi(0)\rangle e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\,\varphi_n(x).$$

Portanto, $\psi(x,t)$ requer apenas conhecermos as funções próprias (estados estacionários)

$$\varphi_n(x) \equiv \langle x|\varepsilon_n\rangle \qquad \text{(funções próprias de } \hat{\mathrm{H}}\text{),}$$

do operador Hamiltoniano $\mathcal{H}(x,p)$ que descreve o sistema físico em questão.

Eq. Schrödinger independente do tempo na base de posição

$$\hat{\mathcal{H}}\left(x, p \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi_n(x) = E_n\,\varphi_n(x) \qquad [\text{ é uma eq. diferencial para } \varphi_n(x)\ ]$$

Equação de Schrödinger independente do tempo (ESIT)

Nesta especificação genérica da ESIT,

$$\hat{\mathcal{H}}\left(x, p \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi_n(x) = E_n\,\varphi_n(x),$$

devemos notar que:

- $\hat{\mathcal{H}}(\cdots)$ é um operador diferencial que atua na função $\varphi_n(x)$.
- A ESIT é resolvida para determinar E_n e as funções próprias $\varphi_n(x)$.
- Apenas soluções $\varphi_n(x)$ normalizáveis (quadrado integrável) representam estados físicos.

Nos casos de interesse para nós (partículas individuais), o Hamiltoniano é do tipo

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \mathcal{V}(x), \qquad \mathcal{V}(x) : \text{potencial a que a partícula está sujeita.}$$

Logo, o operador diferencial $\hat{\mathcal{H}}$ é concretamente

$$\hat{\mathcal{H}}\left(x, p \to \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \mathcal{V}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \mathcal{V}(x).$$

O que resulta, na prática, na seguinte equação diferencial:

ESIT para uma partícula, na base de posição

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi_n(x)}{dx^2} + \mathcal{V}(x)\,\varphi_n(x) = E_n\,\varphi_n(x).$$

O exemplo mais simples – solução da ESIT para uma partícula livre

A função de Hamilton clássica que descreve uma partícula livre é

$$\mathcal{H}(x,p) = \frac{p^2}{2m} \xrightarrow{\text{quantização}} \hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m} \xrightarrow{\text{base de posição}} \hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

Para determinarmos as funções próprias deste Hamiltoniano, começamos pela ESIT:

$$\hat{\mathrm{H}}|E\rangle = E\,|E\rangle \quad \mapsto \quad \hat{\mathcal{H}}\,\varphi_E(x) = E\,\varphi_E(x) \quad \Leftrightarrow \quad \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}}_{\hat{\mathcal{H}}}\varphi_E(x) = E\,\varphi_E(x).$$

Qual é a solução desta eq. diferencial simples,

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\varphi(x) = -\left(\underbrace{\frac{2mE}{\hbar^2}}_{k}\right)\varphi(x) = -k^2\,\varphi(x) \quad \longrightarrow \quad \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -k^2\,\varphi(x) \quad ?$$

Existem 2 soluções linearmente independentes para cada energia E:

$$\varphi_{E+}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{+ikx} \quad \text{e} \quad \varphi_{E-}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-ikx}, \qquad k \equiv \sqrt{2mE/\hbar^2}.$$

Notemos que soluções correspondentes a energias diferentes são ortogonais:

$$\langle\varphi_E|\varphi_{E'}\rangle = \int \varphi_E(x)^*\varphi_{E'}(x)\,dx = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(k-k')x}dx = \delta(k-k'). \quad \text{[função delta Dirac]}$$

Cada energia $E = \hbar^2k^2/2m$ da partícula livre é 2-degenerada. [comparar com L14-9 e L14-10]

As funções próprias $\varphi_{E+}(x)$ e $\varphi_{E-}(x)$ definem um subespaço degenerado (dimensão 2) do espaço de estados.

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\,\varphi(x). \qquad \text{(ESIT de uma partícula livre)}$$

Notemos um detalhe muito importante nesta equação diferencial:

- Matematicamente, ela tem solução para $E \in (-\infty, +\infty)$;
- Se $E < 0$, as duas soluções linearmente independentes são

$$\varphi_{E+}(x) = e^{+\lambda x} \quad \text{e} \quad \varphi_{E-}(x) \equiv e^{-\lambda x}, \quad \text{onde} \quad \lambda \equiv \sqrt{-2mE/\hbar^2} \in \mathbb{R},$$

...que divergem quando $x \to -\infty$ ou $x \to +\infty$, respetivamente $\longrightarrow$ soluções não físicas!

- Se $E > 0$, as duas soluções são as que vimos acima:

$$\varphi_{E+}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{+ikx} \quad \text{e} \quad \varphi_{E-}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx}, \quad \text{onde} \quad k \equiv \sqrt{2mE/\hbar} \in \mathbb{R},$$

...cujo módulo não diverge $\longrightarrow$ são as soluções físicas!

Portanto, uma partícula livre pode ter qualquer $E \geq 0$: a sua energia não é quantizada (espetro contínuo). Devido à 2-degenerescência, qualquer combinação linear do tipo

$$\psi(x) = \alpha\,\varphi_{E+}(x) + \beta\,\varphi_{E-}(x)$$

é também uma função própria de $\hat{\mathrm{H}}$ associada ao valor próprio $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Há duas extensões importantes que precisaremos de considerar em sistemas físicos reais:

1. Extensão do movimento 1-dimensional (x) ao movimento 3-dimensional (x, y, z).
2. Extensão do tratamento para uma única partícula à descrição de várias partículas.

1. Extensão ao movimento em 3 dimensões espaciais, (partícula única)

As variáveis clássicas são neste caso x, y, z e $p_x, p_y, p_z \longrightarrow$ operadores $\hat{\mathrm{X}}$, $\hat{\mathrm{Y}}$, $\hat{\mathrm{Z}}$ e $\hat{\mathrm{P}}_x$, $\hat{\mathrm{P}}_y$, $\hat{\mathrm{P}}_z$.

- A base de posição é estendida a 3 dimensões

$$|x\rangle \quad \xrightarrow{\text{fica}} \quad |\boldsymbol{r}\rangle \equiv |x, y, z\rangle \qquad \text{com} \qquad \hat{\mathrm{X}}|\boldsymbol{r}\rangle = x\,|\boldsymbol{r}\rangle, \quad \hat{\mathrm{Y}}|\boldsymbol{r}\rangle = y\,|\boldsymbol{r}\rangle, \quad \hat{\mathrm{Z}}|\boldsymbol{r}\rangle = z\,|\boldsymbol{r}\rangle.$$

- FdO passam a depender das 3 coordenadas espaciais:

$$\psi(x) \equiv \langle x|\psi\rangle \quad \xrightarrow{\text{fica}} \quad \psi(\boldsymbol{r}) = \psi(x, y, z) \equiv \langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle.$$

- A ação de $\hat{\mathrm{X}}$ e $\hat{\mathrm{P}}_x$ nas FdO é generalizada como a ação de $\hat{\boldsymbol{R}}$ e $\hat{\boldsymbol{P}}$:

$$\hat{\mathbf{R}}|\psi\rangle \quad \mapsto \quad \boldsymbol{r}\,\psi(\boldsymbol{r}) \qquad \text{e} \qquad \hat{\mathbf{P}}|\psi\rangle \quad \mapsto \quad \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}\,\psi(\boldsymbol{r}). \quad \text{[gradiente]}$$

- Se o Hamiltoniano clássico do sistema for $\mathcal{H} = \boldsymbol{p}^2/2m + \mathcal{V}(\boldsymbol{r})$, a ES fica:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(x,t) + \mathcal{V}(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r},t), \qquad \boldsymbol{\nabla}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad \text{[laplaciano]}$$

- A ESIT correspondente (que é na prática o que precisamos de resolver) passa a ser

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(\boldsymbol{r},t) + \mathcal{V}(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r},t) = E\,\psi(\boldsymbol{r},t)$$

- Relações de comutação entre $\hat{\mathrm{X}}$, $\hat{\mathrm{Y}}$, $\hat{\mathrm{Z}}$, $\hat{\mathrm{P}}_x$, $\hat{\mathrm{P}}_y$, $\hat{\mathrm{P}}_z$, :

$$\text{qualquer par comuta, exceto:} \quad [\hat{\mathrm{X}}, \hat{\mathrm{P}}_x] = [\hat{\mathrm{Y}}, \hat{\mathrm{P}}_y] = [\hat{\mathrm{Z}}, \hat{\mathrm{P}}_z] = i\hbar,$$

2. Extensão a várias partículas

Se existirem N partículas que não interagem entre si, o Hamiltoniano clássico terá a forma

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{p}_1;\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{p}_2;\ldots;\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_N) = \sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{N} V_i(\boldsymbol{r}_i) = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_i} + V_i(\boldsymbol{r}_i)\right] = \sum_{i=1}^{N}\mathcal{H}_i(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i).$$

A base do espaço de estados quântico e as funções de onda são nesse caso

$$|\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N\rangle, \qquad \langle\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N|\psi\rangle \equiv \psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N).$$

A ESIT é uma eq. diferencial separável, que admite soluções do tipo

$$\hat{\mathcal{H}}\,\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N) = E\,\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N), \qquad \longrightarrow \qquad \psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N) = \psi^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\psi^{(2)}(\boldsymbol{r}_2)\cdots\psi^{(N)}(\boldsymbol{r}_N).$$

Cada $\psi^{(j)}(\boldsymbol{r}_j)$ é função própria do Hamiltoniano parcial relativo à partícula j:

$$\hat{\mathcal{H}}_j(\boldsymbol{r}_j,\,\boldsymbol{p}_j\to -i\hbar\boldsymbol{\nabla}_j)\,\psi^{(j)}(\boldsymbol{r}_j) = \epsilon_j\,\psi^{(j)}(\boldsymbol{r}_j),$$

e a energia E do sistema é a soma das energias parciais de cada partícula.

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_N = E.$$

Solução da ESIT para um sistema de partículas independentes

- A ESIT do sistema completo reduz-se a um conjunto de ESIT independentes para cada partícula.
- Resolver a ESIT para partículas isoladas é, portanto, um problema essencial e sempre necessário.

Resumo – como converter a descrição clássica na descrição quântica

1. Identificar o Hamiltoniano clássico: $\mathcal{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r})$.
2. O estado do sistema é descrito pelo vetor de estado $|\psi\rangle$ ou pela ou FdO $\psi(\boldsymbol{r})$.
3. Promover as variáveis clássicas $\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{p}$ a operadores $\hat{\mathbf{R}}$, $\hat{\mathbf{P}}$.
4. Todas as quantidades físicas $\mathcal{A}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$ passam a operadores $\hat{\mathrm{A}}(\hat{\mathbf{R}},\hat{\mathbf{P}})$.
5. Os operadores associados à posição e momento deixam de comutar:
$$[\hat{\mathrm{X}},\hat{\mathrm{P}}_x] = [\hat{\mathrm{Y}},\hat{\mathrm{P}}_y] = [\hat{\mathrm{Z}},\hat{\mathrm{P}}_z] = i\hbar, \qquad \text{mas} \qquad [\hat{\mathrm{X}},\hat{\mathrm{P}}_y] = [\hat{\mathrm{X}},\hat{\mathrm{Y}}] = \cdots = 0.$$
6. Escolher uma base para escrever a ES. Na base de posição ($\hat{\mathbf{R}}$):
   - Substituir $\boldsymbol{p} \to -i\hbar\boldsymbol{\nabla}$ em $\mathcal{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$ para obter o operador diferencial que corresponde à ação do Hamiltoniano nesta base:
$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}(\hat{\mathbf{R}},\hat{\mathbf{P}})\,|\psi(t)\rangle \qquad \longmapsto \qquad i\hbar\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\big(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}\to -i\hbar\boldsymbol{\nabla}\big)\,\psi(\boldsymbol{r},t).$$
   - Se $\mathcal{H}$ for constante no tempo, a dependência temporal da Fdo é:
$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n \langle\varepsilon_n|\psi(0)\rangle e^{-iE_n t/\hbar}\,\varphi_n(\boldsymbol{r}), \qquad \text{onde a ESIT é} \quad \mathcal{H}\big(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}\to -i\hbar\boldsymbol{\nabla}\big)\varphi_n^{(\alpha)}(\boldsymbol{r}) = E_n\varphi_n^{(\alpha)}(\boldsymbol{r}).$$
   - As FdO devem ser normalizáveis: $\int |\varphi_n(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} < \infty$. Isso impõe condições fronteira nas soluções da ESIT, que determinam quais as soluções físicas e quais as energias observáveis.
   - Para obter o valor esperado de qualquer observável $\mathcal{A}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})$ calculamos o integral
$$\langle\psi|\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r})\Big[\hat{\mathcal{A}}(\boldsymbol{r},\,\boldsymbol{p}\to -i\hbar\boldsymbol{\nabla})\,\psi(\boldsymbol{r})\Big]\,d\boldsymbol{r}.$$