Exercícios

Henrique Lopes A85953

April 2020

Exercício 5.1:

$$
\begin{aligned}
[x,p]f(x) &= [\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}]f(x) \\
&= -ihx\left(\frac{df(x)}{dx}\right) + ih\left(\frac{dx}{dx}f(x)\right) \\
&= -ihx\left(\frac{df(x)}{dx}\right) + ih\left[\frac{df(x)}{dx} + f(x)\right] \\
&= ihf(x)
\end{aligned}
$$

$[x,p] = ih$, ou seja, não comutam

Exercício 5.2:

Estado inicial: $|\psi(t=0)\rangle = A(|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle + i|\phi_3\rangle)$.

a) $\langle\psi(t=0)|\psi(t=0)\rangle = 1$

$$
\begin{aligned}
&\Leftrightarrow \quad (A^*[\langle\phi_1| - \langle\phi_2| + i\langle\phi_3|] \cdot A[|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle + i|\phi_3\rangle]) = 1 \\
&\Leftrightarrow \quad 3|A|^2 = 1 \\
&\Leftrightarrow \quad A = \frac{1}{\sqrt{3}}
\end{aligned}
$$

b)

$$P_{\phi_1} = P_{\phi_2} = P_{\phi_3} = |A|^2 = \frac{1}{3}$$

c) O valor médio de energia pode ser calculado com:

$$\langle\psi|H|\psi\rangle$$

$$
\begin{aligned}
\langle\psi|H|\psi\rangle &= \left(\frac{1}{3}\right)^2 \begin{bmatrix} 1 & -1 & -i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ i \end{bmatrix} \\
&= \frac{1}{3} \begin{bmatrix} E_1 & -E_2 & -iE_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ i \end{bmatrix} \\
&= \frac{1}{3} \begin{bmatrix} E_1 + E_2 + E_3 \end{bmatrix}
\end{aligned}
$$

d)

$$
\begin{aligned}
|\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{iHt}{h}} |\psi(0)\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} e^{-\frac{iE_1 t}{h}} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-\frac{iE_2 t}{h}} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\frac{iE_3 t}{h}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ i \end{bmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{bmatrix} e^{-\frac{iE_1 t}{h}} \\ -e^{-\frac{iE_2 t}{h}} \\ ie^{-\frac{iE_3 t}{h}} \end{bmatrix}
\end{aligned}
$$

e) Para t= h/E_1 :

$$
|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(e^{-i}|\psi_1\rangle - e^{-i\frac{E_2}{E_1}}|\psi_2\rangle + ie^{-i\frac{E_3}{E_1}}|\psi_3\rangle)
$$

De acordo com o resultado da alínea b) podemos concluir que as probabilidades são independentes do tempo.

Mecânica Quântica

Henrique Lopes A85953

March 2020

5.1 Espetroscopia

Para cada par dos valores próprios de energia E_i *e* E_j, *há uma possivel linha espetral com a energia de fotão* $E_i - E_j$, *e frequência de fotão* f_{ij} *e comprimento de onda* λ_{ij} *dados por* :

$$f_{ij} = \frac{\omega_{ij}}{h} = \frac{E_i - E_j}{h}$$
$$\lambda_{ij} = \frac{c}{f_{ij}} = \frac{hc}{E_i - E_j}$$

Assumindo que $E_i > E_j$

Se escrevermos a energia de estados próprios como $|E_i\rangle$, *então a probabilidade de uma medida particular de energia é* :

$$p_{E_i} = |\langle E_i|\psi\rangle|^2$$

Os níveis de energia E_i *e os estados próprios* $|E_i\rangle$ *são soluções para a equação dos valores próprios de energia*

$$\hat{H}|E_i\rangle = E_i|E_i\rangle$$

5.2 Equação do valor própio de energia

A força está relacionada com a energia potencial tal que:

$$F_x = -\frac{dV}{dx}$$

Para uma particula que se movimenta, a energia mecânica clássica é a soma da energia cinética com a energia potencial, que numa dimensão é:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + V(x)$$

Já em mecânica quântica, o operador hamiltoniano para essa mesma particula é:

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

Regularmente usamos estados própios do operador S_x *como a base preferida, nesse caso os kets abstratos* $|+\rangle$ *e* $|-\rangle_x$ *são expressos da seguinte maneira* :

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|-\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Funções de onda:

$$\psi(x)$$

Também podemos escrever como uma representação abstrata de estado quântico:

$$|\psi\rangle = \psi(x)$$

No caso de estados próprios de energia:

$$|E_i\rangle = \phi_{E_i}(x)$$

Assim, a equação do valor própio de energia:

$$\hat{H}\phi_{E_i}(x) = E_i \phi_{E_i}(x)$$

Usando a nossa notação, obtemos então estes dois estados:

$$\hat{x} = x$$

$$\hat{p} = -ih\frac{d}{dx}$$

Podemos então deduzir:

$$\hat{H}\phi_{E_i}(x) = E_i\phi_{E_i}(x)$$

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})\right)\phi_{E_i}(x) = E_i\phi_{E_i}(x)$$

$$\left(\frac{1}{2m}\left(-ih\frac{d}{dx}\right)^2 + V(x)\right)\phi_{E_i}(x) = E_i\phi_{E_i}(x)$$

O resultado da equação torna-se uma equação diferencial:

$$\left(-\frac{h^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\phi_E(x) = E\phi_E(x)$$

5.3 A função de onda

Conseguimos escrever o estado $|\psi\rangle$ *usando a representação* S_z :

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \langle +|\psi\rangle \\ \langle -|\psi\rangle \end{pmatrix}$$

$$\langle +|\psi\rangle \leftarrow S_z = +\frac{h}{2}$$

$$\langle -|\psi\rangle \leftarrow S_z = -\frac{h}{2}$$

Se medirmos a projeção de spin, então as amplitudes $\langle \pm|\psi\rangle$ *são usadas para calcular probabilidades* :

$$p_\pm = |\langle \pm|\psi\rangle|^2$$

Se agora considerarmos uma medição de energia, então a base dos estados próprios de energia é a base apropriada para representar o estado de vetor:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \langle E_1|\psi\rangle \\ \langle E_2|\psi\rangle \\ \langle E_3|\psi\rangle \\ . \\ . \\ . \end{pmatrix}$$

$$\langle E_1|\psi\rangle \leftarrow E = E_1$$

$$\langle E_2|\psi\rangle \leftarrow E = E_2$$

$$\langle E_3|\psi\rangle \leftarrow E = E_3$$

.

.

.

As probabilidades de medição das energias quantizadas são:

$$p_{E_i} = |\langle E_i|\psi\rangle|^2$$

Por analogia, a posição dos estados próprios:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \langle x_1|\psi\rangle \\ \langle x_2|\psi\rangle \\ \langle x_3|\psi\rangle \\ . \\ . \\ . \end{pmatrix}$$

$$\langle x_1|\psi\rangle \leftarrow x_1$$
$$\langle x_2|\psi\rangle \leftarrow x_2$$
$$\langle x_3|\psi\rangle \leftarrow x_3$$
$$.$$
$$.$$
$$.$$

Relembrando:

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$$

A nova função de probabilidade:

$$p(x) = |\psi(x)|^2$$

No caso dos spins discretos:

$$\sum_{\pm} p_{\pm} = \sum_{\pm} |\langle \pm|\psi\rangle|^2 = 1$$

Se a posição fosse discreta em vez de contínua, então a condição de normalização seria:

$$\sum_{n} p_{x_n} = \sum_{n} |\langle x_n|\psi\rangle|^2 = 1$$

Por agora, restringimos a discussão para uma dimensão espacial. Assim, a condição de normalização é:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 = 1$$

Nós sabemos que:

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1$$

Reescrevendo a condição de normalização da função de onda:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = 1$$

Regras para passar da fórmula de bracket para a fórmula de função de onda:

1) Substituir o ket por uma função de onda $|\psi\rangle \to \psi(x)$.
2) $Substituir\ o\ bra\ por\ uma\ funcão\ de\ onda\ conjugada\ \langle\psi| \to \psi^*(x)$
3) $Substituir\ o\ bracket\ pelo\ integral\ em\ todo\ o\ espaco\ \langle|\rangle \to \int_{-\infty}^{\infty} dx$
4) $Substituir\ o\ operador\ pela\ representacão\ da\ posicão\ \hat{A} \to A(x)$

A amplitude de probabilidade expressa em linguagem de função de onda:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\psi(x)dx$$

O quadrado da amplitude de probabilidade é a probabilidade do estado $\psi(x)$ *ser calculado para estar no estado* $\phi(x)$.

$$p_{\psi\to\phi} = |\langle\phi|\psi\rangle|^2 = \left|\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\psi_x(x)dx\right|^2$$

Se calcularmos a energia, então a probabilidade de obter o resultado E$_n$ *é* :

$$p_{E_n} = |\langle E_n|\psi\rangle|^2 = \left|\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\psi_x(x)dx\right|^2$$

Para transformar um valor de expectativa em linguagem de função de onda, devemos considerar o operador. O valor de expectativa de um A observável é o elemento matriz do operador.

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$$

Se reescrevermos o valor da expectativa como:

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\{\hat{A}|\psi\rangle\}$$

Usando as regras de tradução para escrever o valor de expectativa da posição na função onda rendimentos de notação:

$$\langle \hat{x} \rangle = \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi(x)|^2 dx$$

Para o valor da expectativa do momento, nós encontramos:

$$\langle \hat{p} \rangle = \langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \Big(-ih \frac{d}{dx} \Big) \psi(x) dx$$

5.4 Poço quadrado infinito

A nossa tarefa agora é resolver a equação do valor próprio da energia, que descobrimos ser uma equação diferencial.

$$\Big(-\frac{h^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \Big) \phi_E(x) = E \phi_E(x)$$

A descontinuidade ao lado do poço exige que escrevamos a potencial função energética de forma fragmentada:

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 \\ 0, & 0 < x < L \\ \infty, & x > L. \end{cases}$$

Fora da caixa, a energia potencial é infinita e a equação do valor próprio da energia é:

$$\Big(-\frac{h^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \infty \Big) \phi_E(x) = E \phi_E(x)$$

Dentro da caixa, a energia potencial é zero e a equação do valor próprio da energia é:

$$\Big(-\frac{h^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 0 \Big) \phi_E(x) = E \phi_E(x)$$

Assim, nossa tarefa se reduz a resolver a equação diferencial dentro da caixa:

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

É conveniente reescrever a equação diferencial:

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi_E(x) = -\frac{2mE}{h^2} \phi_E(x) = -k^2 \phi_E(x)$$

Onde definimos um novo parâmetro:

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

Onde k é o vector de onda.

Podemos escrever a solução tanto em termos de funções exponenciais complexas:

$$\phi_E(x) = A^{'} e^{ikx} + B^{'} e^{-ikx}$$

ou em termos de funções sinusoidais:

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

Assim, a função de onda de estado próprio da energia em todo o espaço é:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ A \sin kx + B \cos kx, & 0 < x < L \\ 0, & x > L. \end{cases}$$

Aplicando este requisito na continuidade da função de onda nos lados da caixa x = 0 e L, obtém-se dois limites equações de condição:

$$\phi_E(0) = A \sin k(0) + B \cos k(0)$$
$$\phi_E(L) = A \sin k(L) + B \cos k(L)$$

A condição de contorno no lado esquerdo da caixa cede.

$$B = 0$$

Tendo em conta que o as funções de onda devem ser funções sinusoidais, a condição de contorno no lado direito da caixa produz:

$$A \sin kL = 0$$

A possibilidade mais interessante é que:

$$\sin kL = 0$$

Assim, os vetores de onda que satisfazem esta equação são:

$$kL = n\pi$$

$$k_n = n\frac{\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3...$$

Relacionamos os vectores das ondas quantizadas com as energias quantizadas:

$$E_n = \frac{h^2 k^2}{2m}$$

Assim, a condição de quantização do vector de onda em resulta directamente na quantização da energia para este sistema:

$$\boxed{\mathrm{E}_n = \frac{n^2\pi^2 h^2}{2mL^2}, \qquad n = 1, 2, 3...}$$

As funções de onda de estado próprio de energia permitidas são:

$$\phi_n(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad n = 1, 2, 3...$$

Para determinar A, precisamos da terceiro informação, que é que a função de onda é normalizada para a unidade:

$$1 = \langle E_n | E_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x)\phi_n(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\phi_n(x)|^2 dx$$

Substitua a função de onda e note-se que a função de onda é zero para x=0 e x=L para limitar o intervalo de integração, resultando em:

$$1 = \int_0^L |A|^2 \sin^2 k_n x dx = |A|^2 \frac{L}{2}$$

Assim, a constante de normalização é A= $\sqrt{\frac{2}{L}}$ *e os estados energéticos propriamente normalizados são* :

$$\boxed{\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad n = 1, 2, 3...}$$

Se relacionarmos o vetor de onda k com um comprimento de onda λ *através da relacão* :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Então podemos reescrever a condição de quantização em termos do comprimento de onda:

$$k_n = n\frac{\pi}{L}$$
$$\frac{2\pi}{\lambda} = n\frac{\pi}{L}$$
$$\lambda_n = \frac{2L}{n}$$
$$L = n\frac{\lambda_n}{2}$$

O quadrado da função onda nos dá o densidade de probabilidade:

$$p_n(x) = |\phi_n(x)|^2 = \frac{2}{L}\sin^2 \frac{n\pi x}{L}$$

5.5 Poço quadrado finito

A energia potencial do poço quadrado finito descreve-se como:

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & x < -a \\ 0, & -a < x < a \\ V_0, & x > a. \end{cases}$$

Com esta nova função de energia potencial, a equação do valor próprio da energia é:

$$\left(-\frac{h^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + 0 \right)\phi_E(x) = E\phi_E(x), \quad \textit{inside box}$$
$$\left(-\frac{h^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V_0 \right)\phi_E(x) = E\phi_E(x), \quad \textit{outside box}$$

No problema do poço infinito, achamos útil o uso do vetor de onda k:

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{h^2}}$$

Neste caso, também é útil definir uma constante semelhante fora do poço:

$$q = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(V_0 - E)}$$

Para estados vinculados, $0 \leq E < V_0, e\ portanto\ ambos\ k\ e\ q\ são\ reais.\ Nós\ usamos\ estas\ duas\ constantes\ para\ reescrever\ a\ equação\ do\ valor\ próprio\ da\ energia:$

$$\frac{d^2\phi_E(x)}{dx^2} = -k^2\phi_E(x), \quad \textit{inside box}$$
$$\frac{d^2\phi_E(x)}{dx^2} = q^2\phi_E(x), \quad \textit{outside box}$$

Assim, a solução fora da caixa é:

$$\phi_E(x) = Ae^{qx} + Be^{-qx}$$

Escrevemos a solução geral como:

$$\phi_E(x) = \begin{cases} Ae^{qx} + Be^{-qx}, & x < -a \\ C\sin kx + D\cos kx, & -a < x < a \\ Fe^{qx} + Ge^{-qx}, & x > a. \end{cases}$$

Agora resumimos estas duas condições de contorno:

$$\boxed{\begin{array}{l} 1)\ \phi_E(x)\ \textit{é continua} \\ 2)\ \frac{d\phi_E(x)}{dx}\ \textit{é contínua a não ser que}\ V = \infty \end{array}}$$

Com estas duas simplificações, as soluções pares reduzem para:

$$\phi_{par}(x) = \begin{cases} Ae^{qx}, & x < -a \\ D\cos kx, & -a \leq x \leq a \\ Ae^{-qx}, & x > a. \end{cases}$$

As soluções ímpares são:

$$\phi_{impar}(x) = \begin{cases} Ae^{qx}, & x < -a \\ C\sin kx, & -a \leq x \leq a \\ -Ae^{-qx}, & x > a. \end{cases}$$

Vamos primeiro fazer as soluções pares. As condições limite no lado direito do poço (x=a) dão:

$$\phi_{par}(a) : D\cos ka = Ae^{-qa}$$

$$\left.\frac{d\phi_{par}(x)}{dx}\right|_{x=a} : -kD\sin(ka) = -qAe^{-qa}$$

Nós encontramos a condição energética bastante simples dividindo as duas equações, o que elimina as amplitudes:

$$k\tan(ka) = q$$

Para fazer a dependência energética explícita:

$$\sqrt{\frac{2m}{h^2}E}\tan\left(\sqrt{\frac{2m}{h^2}}Ea\right) = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(V_0 - E)}$$

Para soluções ímpares:

$$-k\cot(ka) = q$$

Uma maneira envolve definir alguns novos parâmetros sem dimensão:

$$\begin{aligned} z &= ka = \sqrt{\frac{2mEa^2}{h^2}} \\ z_0 &= \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{h^2}} \\ qa &= \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)a^2}{h^2}} \end{aligned}$$

Estas definições conduzem às expressões convenientes:

$$\begin{aligned}(ka)^2 &+ (qa)^2 = z_0^2 \\ (qa)^2 &= z_0^2 - (ka)^2 = z_0^2 - z^2\end{aligned}$$

Isto permite-nos escrever as equações transcendentais sob esta forma:

$$\begin{aligned} ka\tan(ka) = qa \quad &\rightarrow \quad z\tan(z) = \sqrt{z_0^2 - z^2} \\ -ka\cot(ka) = qa \quad &\rightarrow \quad -z\cot(z) = \sqrt{z_0^2 - z^2}\end{aligned}$$

O limite de um poço infinitamente profundo corresponde ao raio z_0 *que vai ao infinito, neste caso os valores permitidos de z tornam − se as assímptotas das funcões trigonométricas modificadas.*
Estes limites são os mesmos das funções de trigonometria simples:

$$\begin{aligned} z_n &= n\frac{\pi}{2} \Rightarrow k_n a = n\frac{\pi}{2} \\ k_n &= \frac{n\pi}{2a}\end{aligned}$$

Do qual recuperamos os valores próprios da energia do poço infinito:

$$E_n = \frac{n^2\pi^2 h^2}{2m(2a)^2}$$

Note-se que a largura do poço é 2a aqui, enquanto que nós chamamos a largura L no caso do poço infinito. As funções de onda do estado próprio do poço infinito para esta posição simétrica do poço são:

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{2a}}\cos\frac{n\pi x}{2a}, \quad n = 1, 3, 5...$$

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{2a}}\sin\frac{n\pi x}{2a}, \quad n = 2, 4, 6...$$

5.6 Comparar e Contrastar

Reescrevemos a equação do valor energético próprio:

$$\frac{d^2\psi_E(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{h^2}[E - V(x)]\psi_E(x)$$

Num poço de potencial geral, o vector de onda é dado por:

$$k = \frac{\sqrt{2m(E-V)}}{h}$$

Portanto, a parte oscilatória da função de onda (dentro do poço) tem um comprimento de onda característico:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V)}} \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$$

Na região proibida, a constante de decadência:

$$q = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{h}$$

Por exemplo, a probabilidade de uma transição entre dois estados energéticos próprios causada por luz laser incidente é proporcional ao elemento matriz do operador dipolo elétrico (-ex em um dimensão) entre os dois estados:

$$\langle \psi_m | - ex | \psi_n \rangle = -\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m(x) ex \psi_m(x) d^3\mathbf{r}$$

A condição de orthonormalidade é expressa na notação Dirac como:

$$\langle E_n | E_m \rangle = \delta_{nm}$$

E na linguagem da função onda como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \delta_{nm}$$

Completude significa que podemos usar estas funções básicas para construir todas as soluções possíveis para a equação de Schrödinger para este problema. A função de onda de um estado de sobreposição geral é:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

A relação de completude é também chamada de relação de proximidade e é expressa como uma soma de todos os operadores de projeção:

$$\sum_n |E_n\rangle\langle E_n| = 1$$

5.7 Estados de sobreposição e dependência do tempo

Na mecânica quântica, fazemos isto através da equação de Schrödinger:

$$H|\psi\rangle = ih\frac{d}{dt}|\psi\rangle$$

Descobrimos que a solução mais geral para a equação de Schrödinger, dependente do tempo, é:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{\frac{-iE_n t}{h}} |E_n\rangle$$

É fundamental lembrar que se deve usar a base energética para usar esta simples receita de evolução do tempo. É por isso que passamos muito do nosso tempo a encontrar estados próprios de energia.

O estado quântico no momento t = 0 é:

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |E_n\rangle$$

Os coeficientes c_n *são as amplitudes de probabilidade de o estado* $|\psi(0)\rangle$ *estar nos estados próprios da energia* $|E_n\rangle$:

$$c_n = \langle E_n|\psi(0)\rangle$$

O operador de identidade não altera o vector de estado, pelo que actuamos sobre o vector de estado para obter:

$$\begin{aligned}
|\psi(0)\rangle &= \mathbf{1}|\psi(0)\rangle \\
&= \Big\{\sum_n |E_n\rangle\langle E_n|\Big\}|\psi(0)\rangle \\
&= \sum_n |E_n\rangle\langle E_n|\psi(0)\rangle \\
&= \sum_n \langle E_n|\psi(0)\rangle|E_n\rangle
\end{aligned}$$

É claro que, uma vez conhecidas as amplitudes de probabilidade, podemos calcular as probabilidades para medir o sistema para ter um dos valores próprios da energia:

$$p_{E_n} - |\langle E_n|\psi(0)\rangle|^2 - |c_n|^2$$

Usando o vector de estado dependente do tempo:

$$
\begin{aligned}
p_{E_n} &= |\langle E_n|\psi(t)\rangle|^2 \\
&= \left|\langle E_n|\sum_m c_m|E_m\rangle e^{-iE_mt/h}\right|^2 \\
&= \left|\sum_m c_m\langle E_n|E_m\rangle e^{-iE_mt/h}\right|^2 \\
&= \left|\sum_m c_m\delta_{mn} e^{-iE_mt/h}\right|^2 \\
&= |c_n e^{-iE_nt/h}|^2 \\
&= |c_n|^2
\end{aligned}
$$

A independência temporal das probabilidades energéticas implica que o valor da expectativa da energia é também independente do tempo:

$$
\langle H\rangle = \sum_n p_{E_n}E_n = \sum_n |c_n|^2 E_n
$$

Também podemos mostrar isto por cálculo explícito com os estados dependentes do tempo:

$$
\begin{aligned}
\langle H\rangle &= \langle\psi(t)|H|\psi(t)\rangle \\
&= \sum_m c_m^*\langle E_m|e^{iE_mt/h}H\sum_n c_n|E_n\rangle e^{-iE_nt/h} \\
&= \sum_{m,n} c_m^*c_n e^{iE_mt/h}e^{-iE_nt/h}\langle E_m|H|E_n\rangle \\
&= \sum_{m,n} c_m^*c_n e^{i(E_m-E_n)t/h}E_n\langle E_m|E_n\rangle \\
&= \sum_{m,n} c_m^*c_n e^{i(E_m-E_n)t/h}E_n\delta_{nm} \\
&= \sum_n c_n^*c_nE_n \\
&= \sum_n |c_n|^2E_n
\end{aligned}
$$

A evolução temporal do vector de estado, em função das ondas linguagem, é:

$$
\psi(x,t) = \sum_n c_n\phi_n(x)e^{-iE_nt/h}
$$

Traduzimos para a linguagem da função onda:

$$
c_n = \int_{-\infty}^{\infty}\phi_n^*\psi(x,0)dx
$$

Defina-se o tempo igual a zero em para encontrar a superposição da função de onda:

$$\phi(x,0) = \sum_n c_n \phi_n(x)$$

Temos que:

$$c_m = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m^*(x)\psi(x,0)dx$$

No poço quadrado infinito a dependência do tempo de um estado geral é:

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{L} e^{-in^2\pi^2 ht/2mL^2}$$

Considere-se uma simples sobreposição de dois estados em um poço infinito. Se o estado inicial for:

$$|\psi(0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|E_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|E_2\rangle$$

Então o estado evoluído no tempo é:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|E_1\rangle e^{-iE_1t/h} + \frac{1}{\sqrt{2}}|E_2\rangle e^{-iE_2t/h}$$

A representação da função onda é:

$$\begin{aligned}
\psi(x,t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1(x)e^{-iE_2t/h} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2(x)e^{-iE_2t/h} \\
&= \sqrt{\frac{1}{L}}\left[\sin\frac{\pi x}{L}e^{-iE_1t/h} + \sin\frac{2\pi x}{L}e^{-iE_2t/h}\right]
\end{aligned}$$

Agora encontre o valor da expectativa da posição:

$$\begin{aligned}
\langle x\rangle &= \langle\psi(t)|x|\psi(t)\rangle \\
&= \left\{\frac{1}{\sqrt{2}}\langle E_1|e^{iE_1t/h} + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle E_2|e^{iE_2t/h}\right\}x\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}|E_1\rangle e^{-iE_1t/h} + \frac{1}{\sqrt{2}}|E_2\rangle e^{-iE_2t/h}\right\} \\
&= \frac{1}{2}\left[\langle E_1|x|E_1\rangle + \langle E_2|x|E_2\rangle + \langle E_1|x|E_2\rangle e^{i(E_1-E_2)t/h} + \langle E_2|x|E_1\rangle e^{-i(E_1-E_2)t/h}\right]
\end{aligned}$$

5.9 Poço quadrado assimétrico: uma espreitadela nas pertubações

A energia potencial para este poço quadrado assimétrico é:

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 \\ 0, & 0 < x < L/2a \\ V_0, & L/2 < x < L \\ \infty, & x > L \end{cases}$$

Dentro do poço, agora temos diferentes equações de valor próprio de energia nas metades esquerda e direita:

$$\left(-\frac{h^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+0\right)\phi_E(x)=E\phi_e(x), \quad \textit{metade da esquerda}$$

$$\left(-\frac{h^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V_0\right)\phi_E(x)=E\phi_e(x), \quad \textit{metade da direita}$$

Temos então vectores de onda diferentes em cada metade, definido por:

$$k_1=\sqrt{\frac{2mE}{h^2}}, \quad \textit{metade da esquerda}$$

$$k_2=\sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{h^2}}, \quad \textit{metade da direita}$$

Sabemos que a solução da metade esquerda deve ser uma função sinosoidal para corresponder à função de onda zero fora do poço, por isso a solução geral é:

$$\phi_E(x)=\begin{cases} A\sin k_1x, & 0<x<L/2 \\ B\sin k_2x+C\cos k_2x, & L/2<x<L \end{cases}$$

As três condições de fronteira são:

$$\phi_E(L/2)=A\sin(k_1L/2)=B\sin(k_2L/2)+C\cos(k_2L/2)$$

$$\left.\frac{d\phi_E(x)}{dx}\right|_{x=L/2}: k_1A\cos(k_1L/2)=k_2B\cos(k_2L/2)-k_2C\sin(k_2L/2)$$

$$\phi_E(L): B\sin k_2L+C\cos k_2L=0$$

Ao eliminar os coeficientes de amplitude das três equações de condição de fronteira, chegamos a uma equação transcendental para os valores próprios de energia:

$$k_1\cos(k_1L/2)\sin(k_2L/2)+k_2\cos(k_2L/2)\sin(k_1L/2)=0$$

Se $\mathrm{V}_0=0,$ *então os dois vectores de onda são iguais e a equação transcendental* torna-se :

* $k_1\cos(k_1L/2)\sin(k_1L/2)+k_1\cos(k_1L/2)\sin(k_1L/2)=0$
* $k_1\sin k_1L=0$

A fim de comparar o poço assimétrico com o poço quadrado infinito, é útil dividir cada equação transcendental pelo fator k_1 e traçar as equações de valor próprio de energia para o poço quadrado assimétrico:

$$\cos(k_1L/2)\sin(k_2L/2)+\frac{k_2}{k_1}\cos(k_2L/2)\sin(k_1L/2)=0$$

E para o poço quadrado infinito:

$$\sin(k_1 L) = 0$$

5.10 Estados próprios de energia adequados por olho ou por computador

A utilização destas características comuns permite-nos fazer estimativas qualitativas de soluções de energia do estado próprio para outros potenciais problemas do poço. As características importantes são:

$$\begin{aligned}
1(a).&\quad \textit{Solução de onda oscilatória dentro do poço}\\
1(b).&\quad \textit{Comprimento de onda proporcional a } 1/\sqrt{E - V(x)}\\
2(a).&\quad \textit{Solução exponencialmente decadente fora do poço}\\
2(b).&\quad \textit{Comprimento de decomposição proporcional a } 1/\sqrt{V(x) - E}\\
3.&\quad \textit{Amplitude dentro do poço relacionada com o comprimento de onda}\\
4.&\quad \textit{Combinar } \phi_E(x) \textit{ e } d\phi_E(x)/dx \textit{ nos limites}
\end{aligned}$$

A equação do valor próprio da energia é:

$$\frac{d^2\phi_E(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{h^2}[E - V(x)]\phi_E(x)$$

Você pode ainda não saber como resolver tal equação diferencial, mas você sabe como resolver uma segunda lei muito semelhante de um Newton, F = ma, que produz o diferencial equação:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{F}{m}$$

No caso em que a aceleração a = F/m é constante:

$$v = \frac{dx}{dt} = v_0 + at$$

E uma segunda integração dá:

$$x = x_0 + v_0 t + \frac{1}{2}at^2$$