Equação de onda de Schrödinger independente do tempo

Vamos considerar $|\alpha\rangle = |a'\rangle$ um autoestado de um operador A que comuta com $H(t) = H$. Como já vimos, nestas condições, a equação de Schrödinger:

sem dependência explícita no tempo

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|a', t_0; t\rangle = H|a', t_0; t\rangle$$

para facilitar

tem solução simples e igual a: $|a', t_0 = 0; t\rangle = \exp\left(\frac{-iE_{a'}t}{\hbar}\right)|a'\rangle$. Substituindo esta solução na equação de Schrödinger na representação das coordenadas

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathbf{x}'|a', t_0 = 0; t\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla'^2\langle\mathbf{x}'|a', t_0 = 0; t\rangle + V(\mathbf{x}')\langle\mathbf{x}'|a', t_0 = 0; t\rangle,$$

temos: $E_{a'}\langle\mathbf{x}'|a'\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla'^2\langle\mathbf{x}'|a'\rangle + V(\mathbf{x}')\langle\mathbf{x}'|a'\rangle$, uma equação diferencial que define autoestados simultâneos de A e H. Poderíamos ter feito isso sem o auxílio da observável A. Bastaria ter tomado $A = H$. Com isso, obteríamos a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla'^2 u_E(\mathbf{x}') + V(\mathbf{x}')u_E(\mathbf{x}') = Eu_E(\mathbf{x}')},\ \text{com } u_E(\mathbf{x}') = \langle\mathbf{x}'|E\rangle,$$

ou seja, $H|E\rangle = E|E\rangle$ na representação das coordenadas.

Equação de onda de Schrödinger independente do tempo

Para resolver a equação $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla'^2 u_E(\mathbf{x}') + V(\mathbf{x}')u_E(\mathbf{x}') = E u_E(\mathbf{x}')$ é necessário estabelecer condições de contorno. Se $E < \lim\limits_{|\mathbf{x}'|\to\infty} V(\mathbf{x}')$, $\forall$ direção de $\mathbf{x}'$, então $u_E(\mathbf{x}') \to 0$, quando $|\mathbf{x}'| \to \infty$. Fisicamente, isto significa que a partícula está confinada (ligada) em uma região finita do espaço.

Importante

1) É conhecido da teoria de equações diferenciais que só existem soluções da equação acima para certos valores de E $\longrightarrow$ nasce aqui a quantização dos níveis de energia.

2) O problema se reduz a resolver equações diferenciais com condição de contorno: problema similar ao existente em mecânica de molas e membranas.

3) Neste curso consideramos que o aluno tem experiência em resolver a equação acima, especificamente: a) tenha resolvido problemas unidimensionais, caixa e barreira $\rightarrow$ discreto e contínuo, com reflexão e transmissão; b) familiar com soluções do oscilador harmônico simples; e c) átomo de hidrogênio; e d) familiar com o conceito de espectro discreto e contínuo.

Interpretações da função de onda

Já vimos que $|\alpha, t_0; t\rangle = \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\alpha, t_0; t\rangle$ define uma densidade de probabilidade igual a $\rho(\mathbf{x}', t) = \left|\psi(\mathbf{x}', t)\right|^2 = \left|\langle\mathbf{x}'|\alpha, t_0; t\rangle\right|^2$.

Especificamente, se queremos encontrar a partícula dentro de um elemento de volume d^3x' ao redor de $\mathbf{x}'$, a probabilidade de um resultado positivo no instante t é $\rho(\mathbf{x}', t)d^3x'$.

Se a probabilidade muda em um determinado volume - cresce ou decresce - ela deve mudar de forma inversa fora dele - decresce ou cresce, pois a probabilidade de encontrar a partícula no espaço todo deve se manter igual à 1. Isto sugere que deva existir uma equação de continuidade similar à de diversos problemas de física clássica:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}(\mathbf{x}', t) + \nabla . \mathbf{j}(\mathbf{x}', t) = 0.$$

daqui para frente,
é com respeito à x'

Interpretações da função de onda

A da equação de continuidade $\frac{\partial\rho}{\partial t}(\mathbf{x}',t)+\nabla.\mathbf{j}(\mathbf{x}',t)=0,$ quando integrada em um dado volume nos leva a:

$$\int_{\text{Volume}} d^3x'\frac{\partial\rho}{\partial t}(\mathbf{x}',t)+\int_{\text{Volume}} d^3x'\nabla.\mathbf{j}(\mathbf{x}',t)=0$$

que, por meio do teorema do divergente, permite escrever a expressão:

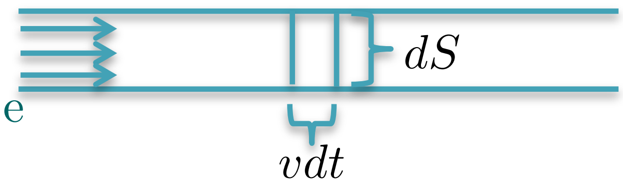
$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{\text{Volume}} d^3x'\rho(\mathbf{x}',t)=-\int_{\text{Superfície}}\mathbf{j}(\mathbf{x}',t).d\mathbf{S}$$

e que é interpretada como: a taxa de probabilidade (ou carga, ou fluído, etc.) que entra ou sai do volume, é igual a taxa que passa pela superfície que envolve este volume.

$$\text{Note as unidades:}\quad\begin{cases}\rho(\mathbf{x}',t)\rightarrow\frac{\text{probabilidade}}{\text{volume}}\\[2ex]\mathbf{j}(\mathbf{x}',t)\rightarrow\frac{\text{probabilidade}}{\text{área}\times\text{tempo}}\end{cases}$$

Em mecânica de fluídos, vocês já viram:

Fluído com velocidade v e densidade ρ



$$j=\frac{\rho dSvdt}{dSdt}=\rho v$$

Instituto de Física Gleb Wataghin

MAPLima

Interpretações da função de onda

Quanto vale a densidade de corrente de probabilidade $\mathbf{j}(\mathbf{x}',t)$ na mecânica quântica? Para isso, calcule primeiro

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}(\mathbf{x}',t)=\frac{\partial}{\partial t}\big(\psi^*(\mathbf{x}',t)\psi(\mathbf{x}',t)\big)=\big(\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{x}',t)\big)\psi(\mathbf{x}',t)+\psi^*(\mathbf{x}',t)\big(\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}',t)\big)$$

$$\text{e depois}\begin{cases}\text{use } i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}',t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{x}',t)+V(\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}',t),\\[2ex] \text{lembrando que } V(\mathbf{x}')^*=V(\mathbf{x}')\\[2ex] \text{e compare com } \frac{\partial\rho}{\partial t}(\mathbf{x}',t)+\nabla.\mathbf{j}(\mathbf{x}',t)=0,\end{cases}$$

para finalmente obter $\boxed{\mathbf{j}(\mathbf{x}',t)=-\frac{i\hbar}{2m}[\psi^*\nabla\psi-(\nabla\psi^*)\psi]=\frac{\hbar}{m}\mathrm{Im}(\psi^*\nabla\psi)}$

O $\mathbf{j}(\mathbf{x}',t)$ deve estar relacionado com o momento $\mathbf{p}$. Para ver isso, calcule

$$\int d^3x'\mathbf{j}(\mathbf{x}',t)=\frac{1}{2m}\int d^3x'[\psi^*\frac{\hbar}{i}\nabla\psi+(\frac{\hbar}{i}\nabla\psi)^*\psi]=\frac{1}{2m}[\langle\mathbf{p}\rangle+\langle\mathbf{p}\rangle]=\frac{\langle\mathbf{p}\rangle}{m}$$

Interpretações da função de onda

No início, Schrödinger foi levado a interpretar $|\psi(\mathbf{x}',t)|^2$ como uma densidade real da matéria, ou ainda $e|\psi(\mathbf{x}',t)|^2$ como densidade da carga elétrica. A idéia era que a matéria (ou carga) ficava espalhada e quando se fazia uma medida, ela colapsava para um ponto. A interpretação estatística de $|\psi(\mathbf{x}',t)|^2$ como uma densidade de probabilidade foi dada por M. Born. Para melhor compreender o significado da função de onda, vamos escrevê-la da seguinte forma:

$$\psi(\mathbf{x}',t) = \sqrt{\rho(\mathbf{x}',t)}\exp\left(\frac{iS(\mathbf{x}',t)}{\hbar}\right), \text{ onde } S(\mathbf{x}',t) \text{ é real e } \rho(\mathbf{x}',t) > 0$$

Isso vale, pois qualquer número complexo pode ser escrito desta forma. Sabemos o significado de ρ. E o de $S(\mathbf{x}',t)$? Para ver isso, substitua a expressão acima em

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}',t) = \frac{\hbar}{m}\mathrm{Im}(\psi^*\nabla\psi) \text{ e obtenha}$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}',t) = \frac{\hbar}{m}\mathrm{Im}\Big\{\sqrt{\rho(\mathbf{x}',t)}\exp\left(-\frac{iS(\mathbf{x}',t)}{\hbar}\right)\underbrace{\nabla\Big[\sqrt{\rho(\mathbf{x}',t)}\exp\left(\frac{iS(\mathbf{x}',t)}{\hbar}\right)\Big]\Big\}},$$

este termo é $\{\nabla\sqrt{\rho(\mathbf{x}',t)}\}\exp\left(\frac{iS(\mathbf{x}',t)}{\hbar}\right) + \sqrt{\rho(\mathbf{x}',t)}\exp\left(\frac{iS(\mathbf{x}',t)}{\hbar}\right)\frac{i}{\hbar}\nabla S(\mathbf{x}',t)$

Com sua substituição, temos: $\mathbf{j}(\mathbf{x}',t) = \rho(\mathbf{x}',t)\dfrac{\nabla S(\mathbf{x}',t)}{m}$

Interpretações da função de onda

$\dfrac{S(\mathbf{x}',t)}{\hbar}$ é uma fase em $\psi(\mathbf{x}',t) = \sqrt{\rho(\mathbf{x}',t)}\exp\left(\dfrac{iS(\mathbf{x}',t)}{\hbar}\right)$. Fase que tem informação essencial para $\mathbf{j}(\mathbf{x}',t) = \rho(\mathbf{x}',t)\dfrac{\nabla S(\mathbf{x}',t)}{m}$, pois, se constante com respeito à $\mathbf{x}'$, $\mathbf{j}(\mathbf{x}',t) = 0$. Comparação direta com o resultado para fluído clássico, induz a idéia de que $\dfrac{\nabla S(\mathbf{x}',t)}{m}$ é uma espécie de velocidade.

É tentador escrever a equação da continuidade exatamente como a de fluído clássico, isto é:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}(\mathbf{x}',t) + \nabla.(\rho\text{“}v\text{”}) = 0, \text{ com } \text{“}v\text{”} = \frac{\nabla S(\mathbf{x}',t)}{m}$$

Considere um exemplo simples: uma partícula livre. Neste caso a função de onda é dada por:

$$\boxed{\psi(\mathbf{x}',t) \propto \exp\left(\frac{i\mathbf{p}.\mathbf{x}'}{\hbar} - \frac{iEt}{\hbar}\right),}$$

onde $\mathbf{p}$ é o autovalor do operador momento. Note que, neste caso,

$$\boxed{S(\mathbf{x}',t) = \mathbf{p}.\mathbf{x}' - Et \quad \text{e} \quad \nabla S(\mathbf{x}',t) = \mathbf{p}.}$$

O limite clássico

Comece substituindo a expressão $\psi(\mathbf{x}',t)=\sqrt{\rho(\mathbf{x}',t)}\exp\big(\dfrac{iS(\mathbf{x}',t)}{\hbar}\big)$ na equação de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}',t)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{x}',t)+V(\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}',t)$$

e obtenha a seguinte expressão:

$$i\hbar\Big[\frac{\partial\sqrt{\rho}}{\partial t}+\frac{i}{\hbar}\sqrt{\rho}\frac{\partial S}{\partial t}\Big]=$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\Big[\nabla^2\sqrt{\rho}+(\frac{2i}{\hbar})(\nabla\sqrt{\rho}).(\nabla S)-\frac{1}{\hbar^2}\sqrt{\rho}|\nabla S|^2+(\frac{i}{\hbar})\sqrt{\rho}\nabla^2 S\Big]+\sqrt{\rho}V$$

No limite clássico, $\hbar$ é considerado muito pequeno. Observe que temos termos em $\hbar^0$, $\hbar^1$, e $\hbar^2$. O limite clássico é obtido mantendo os termos em $\hbar^0$ e desprezando todos os termos que dependem de $\hbar$ e $\hbar^2$. Isso dá

$$\boxed{\frac{1}{2m}|\nabla S(\mathbf{x}',t)|^2+V(\mathbf{x}')+\frac{\partial S(\mathbf{x}',t)}{\partial t}=0}$$

Esta é a equação de Hamilton-Jacobi da mecânica clássica, onde $S(\mathbf{x}',t)$ é a função principal de Hamilton. Veja “Classical Mechanics”, H. Goldstein, 2a edição, pág. 445.

O limite clássico

No caso de um estado estacionário, H não depende do tempo e classicamente a função principal de Hamilton é separável e pode ser escrita por:
$S(\mathbf{x}', t) = W(\mathbf{x}') - Et,$ onde $W(\mathbf{x}')$ é a função característica de Hamilton.
O momento na teoria de Hamilton-Jacobi é dado por: $\mathbf{P}_{\text{clássico}} = \nabla S = \nabla W.$
Como pode ser visto em "Classical Mechanics", H. Goldstein, 2a ed., pág. 448.

Soluções elementares da equação de onda de Schrödinger

É instrutivo e útil olhar para algumas das soluções mais simples da equação de Schrödinger independente do tempo.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u_E(\mathbf{x}') + V(\mathbf{x}')u_E(\mathbf{x}') = Eu_E(\mathbf{x}')$$

Passaremos rapidamente por :

$$\text{3 casos:} \begin{cases} \text{1) Partícula livre em 3 dimensões} \\ \text{2) Oscilador Harmônico simples} \\ \text{3) Potencial Linear} \end{cases}$$

Partícula livre em 3 dimensões

Neste caso $V(\mathbf{x}) = 0$. Consideraremos soluções no espaço tridimensional e em coordenadas cartesianas. O problema em coordenadas esféricas será tratado no capítulo 3. A equação de Schrödinger independente do tempo, fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u_E(\mathbf{x}) = E u_E(\mathbf{x}) \qquad \longrightarrow \qquad \nabla^2 u_E(\mathbf{x}) = -\frac{2mE}{\hbar^2} u_E(\mathbf{x})$$

tirei a linha do x para facilitar

onde definimos $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}$, tal que $\frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2} = \mathbf{k}^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$

Usando a estratégia de separação de variáveis com $u_E(\mathbf{x}) = u_x(x)u_y(y)u_z(z)$,

chegamos em $[\frac{1}{u_x}\frac{d^2u_x}{dx^2} + k_x^2] + [\frac{1}{u_y}\frac{d^2u_y}{dy^2} + k_y^2] + [\frac{1}{u_z}\frac{d^2u_z}{dz^2} + k_z^2] = 0$

Como são coordenadas independentes, separamos em 3 equações com soluções do tipo $u_w(w) = c_w \exp(ik_w w)$, para $w = x, y, z$. A solução geral fica

$$u_E(\mathbf{x}) = c_x c_y c_z \exp(ik_x x + ik_y y + ik_z z) = C \exp(i\mathbf{k}.\mathbf{x})$$

sem perda de generalidade, considere C real

a constante de normalização apresenta as dificuldades usuais resolvidas com as funções deltas de Dirac. Usaremos aqui a normalização da caixa grande, onde o espaço é considerando um grande cubo de aresta L.

Partícula livre em 3 dimensões

Impondo condições periódicas de contorno em $u_w(w) = c_w \exp(ik_w w)$

$$u_w(w+L) = c_w \exp(ik_w(w+L)) = u_w(w) = c_w \exp(ik_w w),$$

para $w = x, y,$ e $z,$ temos $k_x = \dfrac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \dfrac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \dfrac{2\pi}{L} n_z,$

com $n_x, n_y,$ e n_z inteiros. A constante de normalização C pode ser obtida pela condição

$$1 = \int_{-L/2}^{+L/2} dx \int_{-L/2}^{+L/2} dy \int_{-L/2}^{+L/2} dz u_E^*(\mathbf{x}) u_E(\mathbf{x}) = L^3 C^2 \longrightarrow C = 1/L^{3/2}$$

que permite escrever $u_E(\mathbf{x}) = \dfrac{1}{L^{3/2}} \exp(i\mathbf{k}.\mathbf{x})$ com

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Degenerescência? Múltipla. A óbvia seria $\pm n_x, \pm n_y, \pm n_z$. É interessante calcular o número de estados N entre E e $E + dE$.

Melhor ainda, é calcular a chamada densidade de estados $\rho(E) = \dfrac{dN}{dE}$, usada para somar um contínuo de estados, quando fizemos a troca

$$\sum_{a'} \to \int dN \to \int dE \rho(E) \qquad \textit{(ver slide 11 da aula 7)}$$

Partícula livre em 3 dimensões

$$\text{Casca esférica com} \begin{cases} 1)\ \text{raio } |\mathbf{k}| = \frac{2\pi|\mathbf{n}|}{L} \text{ e largura } d|\mathbf{k}| = \frac{2\pi d|\mathbf{n}|}{L} \\ \\ 2)\ \text{todos os estados nesta casca tem } E = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} \end{cases}$$

Assim, $d|N| = 4\pi n^2 d|n|$ e $dE = \dfrac{\hbar^2|\mathbf{k}|d|\mathbf{k}|}{m}$ nos leva à

$$\rho(E) = \frac{d|N|}{dE} = \frac{4\pi n^2 d|n|}{\frac{\hbar^2|\mathbf{k}|d|\mathbf{k}|}{m}} = \frac{4\pi m n^2}{\hbar^2|\mathbf{k}|}\frac{d|n|}{d|\mathbf{k}|} = \frac{4\pi m}{\hbar^2|\mathbf{k}|}\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2|\mathbf{k}|^2\frac{d|n|}{d|\mathbf{k}|}$$

$$= \frac{4\pi m}{\hbar^2}\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2|\mathbf{k}|\frac{d|n|}{d|\mathbf{k}|} = \frac{4\pi m}{\hbar^2}\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\frac{d|n|}{d|\mathbf{k}|}$$

$$= \frac{4\pi m}{\hbar^2}\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\frac{L}{2\pi} = \frac{m^{3/2}E^{1/2}L^3}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}$$

Em um cálculo real típico, a densidade de estados será multiplicada pela probabilidade, que envolve $u_E^*(\mathbf{x})u_E(\mathbf{x})$. Como, já vimos

$u_E(\mathbf{x}) = \dfrac{1}{L^{3/2}}\exp(i\mathbf{k}.\mathbf{x})$ e a dependência com L desaparece.

Para a partícula livre, temos: $\psi(\mathbf{x},t) = \dfrac{1}{L^{3/2}}\exp\left(i\mathbf{k}.\mathbf{x} - \dfrac{iEt}{\hbar}\right)$

e $\mathbf{j}(\mathbf{x},t) = \dfrac{\hbar}{m}\mathrm{Im}(\psi^*\nabla\psi) = \dfrac{\hbar\mathbf{k}}{m}\dfrac{1}{L^3}$ com "v" $= \dfrac{\hbar\mathbf{k}}{m}$ e $\rho = \dfrac{1}{L^3}$

Oscilador Harmônico Simples

Considere o problema de um oscilador harmônico simples em uma dimensão.

A equação de onda a ser resolvida é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}u_E(x)+\frac{1}{2}m\omega^2x^2u_E(x)=Eu_E(x)$$

A estratégia para resolver o problema é usar o conceito de funções geradoras.

Para isso, reescreva a equação, usando $\begin{cases} 1)\ y\equiv\frac{x}{x_0},\quad \text{com } x_0\equiv\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \\ 2)\ \varepsilon\equiv\frac{2E}{\hbar\omega}\end{cases}$

e obtenha a nova equação $\quad \dfrac{d^2}{dy^2}u(y)+(\varepsilon-y^2)u(y)=0$

Para $y\to\pm\infty$ a solução $u(y)$ precisa tender a zero, caso contrário não será normalizável e perderá o sentido físico. É possível definir o comportamento assimptótico, desprezando o termo em ε e mantendo o em y^2. Isso feito, temos:

u se comporta como $w\to\dfrac{d^2}{dy^2}w(y)-y^2w(y)=0\longrightarrow w(y)\propto\exp\left(\pm y^2/2\right)$ e $u(y)$

pode ser redefinido por $u(y)=h(y)\underbrace{\exp\left(-y^2/2\right)}\longrightarrow\dfrac{d^2h}{dy^2}-2y\dfrac{dh}{dy}+(\varepsilon-1)h=0$

a solução com sinal negativo
é fisicamente aceitável.

Oscilador Harmônico Simples

Tradicionalmente, neste ponto escolhemos uma expansão polinomial para $h(y)$ que deve satisfazer a equação: $\boxed{\dfrac{d^2h}{dy^2} - 2y\dfrac{dh}{dy} + (\varepsilon - 1)h = 0}$

Igualando coeficientes de monômios de mesma ordem, encontra-se uma fórmula de recorrência entre os coeficientes de monômios de diferentes ordens e ao notar que o polinômio de ordem infinita explodiria mais rapidamente que $w(y)$, exige-se que a série seja terminada. Isso define soluções com polinômios de ordem finita (polinômios de Hermite) e quantiza a energia.

O texto usa uma função geradora $g(x,t)$, definida por:

$$g(x,t) \equiv \exp\left(-t^2 + 2tx\right) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x)\frac{t^n}{n!}$$

e mostra que os polinômios H_n satisfazem a desejada equação de Schrödinger.

um resumo: $\begin{cases} 1)\epsilon - 1 = 2n \text{ com } n, \text{ inteiro não negativo} \\ 2) u_n(x) = c_n H_n\left(x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\right)\exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right) \\ 3) \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(x) H_m(x) \exp\left(-x^2\right) = \pi^{1/2} 2^n n! \delta_{nm} \end{cases}$

As lacunas ficam para vocês preencherem.