§ A Função de Onda de Schrödinger

Na versão de Schrödinger, examinamos a evolução temporal do estado $|\alpha, t_0; t\rangle$ na representação de coordenadas

$$\psi_\alpha(\vec{x}', t) \equiv \langle \vec{x}' | \alpha, t_0; t\rangle$$

O operador Hamiltoniano de uma partícula que consideramos é

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(\vec{x}),$$

onde $V(\vec{x})$ é um operador hermiteano, local na representação de coordenadas

$$\langle \vec{x}'' | V(\vec{x}) | \vec{x}'\rangle = V(\vec{x}')\, \delta^{(3)}(\vec{x}'' - \vec{x}'),$$

onde $V(\vec{x}')$ é uma função real de $\vec{x}'$. Projetamos a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle = \mathcal{H} |\alpha, t_0; t\rangle$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{x}' | \alpha, t_0; t\rangle = \langle \vec{x}' | \mathcal{H} | \alpha, t_0; t\rangle,$$

onde temos usado o fato que a base dos kets $|\vec{x}'\rangle$, na versão de Schrödinger, não dependem do tempo.

Temos:

$$\langle \vec{x}' | \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} | \alpha, t_0; t \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla'^2 \langle \vec{x}' | \alpha, t_0; t \rangle$$

e para o potencial $V(\vec{x})$: $\langle \vec{x}' | V(\vec{x}) = \langle \vec{x}' | V(\vec{x}')$,
de maneira que obtemos

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

que é chamada Eq. de Schrödinger para a função de onda

$$\psi_\alpha(\vec{x}', t) \equiv \langle \vec{x}' | \alpha, t_0; t \rangle$$

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_\alpha(\vec{x}', t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\vec{x}'} \psi_\alpha(\vec{x}', t) + V(\vec{x}') \psi_\alpha(\vec{x}', t)},$$

na qual se baseia a chamada "Mecânica Ondulatória".

§ Os estados Estacionários

Sabemos que a dependência temporal de um estado estacionário de energia $E_{a'}$ é:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{a'} t\right).$$

Assim, escrevemos a função de onda deste estado como

$$\langle \vec{x}' | a', t_0; t \rangle = \langle \vec{x}' | a' \rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{a'} t\right),$$

e substituindo na eq. de Schrödinger obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{x}'}\langle\vec{x}'|a'\rangle + V(\vec{x}')\langle\vec{x}'|a'\rangle = E_{a'}\langle\vec{x}'|a'\rangle .$$

Se considerarmos que o observável A é o próprio Hamiltoniano, podemos substituir o índice a'

$$E_{a'} \longrightarrow E$$

$$\langle\vec{x}'|a'\rangle \longrightarrow u_E(\vec{x}')$$

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\vec{x}'}u_E(\vec{x}') + V(\vec{x}')\,u_E(\vec{x}') = E\,u_E(\vec{x}') ,}$$

que é conhecida como a equação de Schrödinger independente do tempo. Para resolver esta equação, alguma condição de contorno deve ser imposta. Por exemplo, assumamos que buscamos soluções com

$$E < \lim_{|\vec{x}'|\to\infty} V(\vec{x}') .$$

A condição de contorno apropriada neste caso é

Estados ligados

$$u_E(\vec{x}') \longrightarrow 0 \quad \text{para } |\vec{x}'| \to \infty ,$$

o que fisicamente significa que a partícula está confinada à uma região finita do espaço.

Da teoria das equações diferenciais a derivadas parciais sabemos que a condição de contorno acima permite soluções não triviais somente para um conjunto discreto de valores da energia $\longrightarrow$ quantização dos níveis de energia

Como exercício, resolver a eq. de Schrödinger 1-dim para o Oscilados Harmônico

§ Interpretação da função de onda

$$|\alpha, t_0; t\rangle = \int d^3x' \, |\vec{x}'\rangle\langle\vec{x}'|\alpha, t_0; t\rangle$$

$$= \int d^3x' \, |\vec{x}'\rangle \, \psi_\alpha(\vec{x}', t)$$

Definimos:

$$\rho_\alpha(\vec{x}'; t) = |\psi_\alpha(\vec{x}'; t)|^2 = |\langle\vec{x}'|\alpha, t_0; t\rangle|^2.$$

Esta deve ser considerada como uma densidade de probabilidade. Se a função de onda está normalizada, obtemos:

$$1 = \langle\alpha, t_0; t|\alpha, t_0; t\rangle = \int d^3x'' \int d^3x' \, \underbrace{\langle\vec{x}''|\vec{x}'\rangle}_{\delta^{(3)}(\vec{x}'' - \vec{x}')} \, \psi_\alpha^*(\vec{x}'', t) \, \psi_\alpha(\vec{x}'; t)$$

$$= \int d^3x' \, \psi_\alpha^*(\vec{x}'; t) \, \psi_\alpha(\vec{x}'; t) = \int d^3x' \, \rho_\alpha(\vec{x}', t)$$

$$1 = \int d^3x' \, \rho_\alpha(\vec{x}'; t)$$

Se tivermos um detetor de volume $\Delta^3 x'$ centrado em $\vec{x}'$, a probabilidade de detetar a partícula no tempo t será

$$\rho_\alpha(\vec{x}', t)\,\Delta^3 x' \,,$$

quando o estado preparado em $\psi_\alpha(\vec{x}', t)$. Aqui, sem problema de ambigüidade, usamos
$$\vec{x}' \longrightarrow \vec{x} \,.$$

Da eq. de Schrödinger, facilmente obtemos uma equação de continuidade para $\rho(\vec{x}, t)$:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \,,$$

com $\rho(\vec{x}, t) \equiv |\psi(\vec{x}, t)|^2$ e $\vec{j}(\vec{x}, t)$ é o fluxo de probabilidade dado por

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = -\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*\right)$$
$$= \frac{\hbar}{m}\, \mathrm{Im}\left(\psi^* \nabla \psi\right)$$

Temos cancelado o potencial $V(\vec{x})$ porque é real. Em caso contrário, $V(\vec{x})$ complexo, teriamos perdas da probabilidade. Intuitivamente podemos pensar que $\vec{j}$ está relacionado com o momentum. De fato, integrando $\vec{j}$ sobre todo o espaço obtemos

$$\int d^3x\, \vec{j}(\vec{x},t) = \frac{\langle \vec{p} \rangle_t}{m} \quad ,$$

onde temos usado que $\vec{p}$ é hermiteano e

$$\langle \psi, \vec{p}\psi \rangle = \langle \vec{p}\psi, \psi \rangle$$

Apesar de que a equação de continuidade

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \vec{j} = 0$$

permite uma analogia com a mecânica de fluidos, ρ não pode ser interpretado como "densidade de matéria" (interpretação probabilística de M. Born). Para entender melhor a interpretação física de ψ, escrevemos esta grandeza complexa como:

$$\psi(\vec{x},t) = A(\vec{x},t)\, e^{\frac{i}{\hbar} S(\vec{x},t)} \quad ,$$

com $A(\vec{x},t) \equiv \sqrt{\rho(\vec{x},t)} > 0$. Temos neste caso,

$$\nabla \psi = \nabla A\, e^{\frac{i}{\hbar} S} + A \frac{i}{\hbar} (\nabla S)\, e^{\frac{i}{\hbar} S(\vec{x},t)}$$

$$\psi^* \nabla \psi = A \nabla A + \frac{i}{\hbar} (\nabla S) \rho \; ,$$

e para a corrente temos:

deixando a eq. de continuidade na forma

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla\cdot\left(\frac{\rho}{m}\nabla S\right) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho \vec{v}),$$

como na dinâmica de fluidos.

A equação de Schrödinger pode ser re-escrita em termos das variáveis (A, S):

$$\nabla^2\psi = \nabla\cdot(\nabla\psi) = \nabla^2 A\, e^{\frac{i}{\hbar}S} + (\nabla A\cdot\nabla S)\frac{i}{\hbar}e^{\frac{i}{\hbar}S} +$$
$$+ \frac{i}{\hbar}(\nabla A\cdot\nabla S)\, e^{\frac{i}{\hbar}S} + \frac{i}{\hbar}A(\nabla^2 S)\, e^{\frac{i}{\hbar}S} +$$
$$+ \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 A\,(\nabla S)^2\, e^{\frac{i}{\hbar}S}.$$

E a derivada temporal:

$$i\hbar\partial_t\left(A e^{\frac{iS}{\hbar}}\right) = i\hbar(\partial_t A)\, e^{\frac{iS}{\hbar}} - (\partial_t S)A\, e^{\frac{iS}{\hbar}}$$

Eliminando a fase $e^{\frac{iS}{\hbar}}$ em todas partes, obtemos:

$$i\hbar\,\partial_t A - A\,\partial_t S = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\nabla^2 A - \frac{A}{\hbar^2}(\nabla S)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{2i}{\hbar}(\nabla A\cdot\nabla S) + \frac{i}{\hbar}A(\nabla^2 S)\right] + V(\vec{x})A$$

e comparando parte real e imaginária:

A) $$-A\,\partial_t S = \frac{A}{2m}(\nabla S)^2 - \frac{\hbar^2}{2m}(\nabla^2 A) + V(\vec{x})A$$

B) $$\hbar\,\partial_t A = \left\{\frac{2}{\hbar}(\nabla A\cdot\nabla S) + \frac{A}{\hbar}(\nabla^2 S)\right\}\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right)$$

A) pode ser colocada na forma

$$\partial_t S + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + V(\vec{x}) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{A}\nabla^2 A\right)$$

Esta equação tem a forma de uma de Hamilton-Jacobi para $S(\vec{x},t)$, como no caso clássico, corrigida por termo puramente quântico

$$V_Q = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\nabla^2 A}{A}\right),$$

de maneira que poderiamos escrever:

$$\boxed{\partial_t S + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + \tilde{V}(\vec{x},t) = 0\,,}$$

com $\tilde{V}(\vec{x},t) = V(\vec{x}) + V_Q(\vec{x},t)$.

Esta equação da lugar a uma outra interpretação da mecânica Quântica (D. Bohm, "Teoria dos potenciais Quânticos"), Physical Review <u>85</u>, 166 (1952), I e II

A equação B) pode ser escrita como

$$\partial_t A = \frac{1}{A\hbar^2} \nabla\cdot\left(A^2 \nabla S\right)\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right)$$

ou

$$2A\partial_t A = \partial_t A^2 = -\nabla\cdot\left(\frac{\rho \nabla S}{m}\right)$$

ou finalmente

$$\partial_t \rho + \nabla\cdot\left(\frac{\rho \nabla S}{m}\right) = 0 ,$$

que é a equação de continuidade.