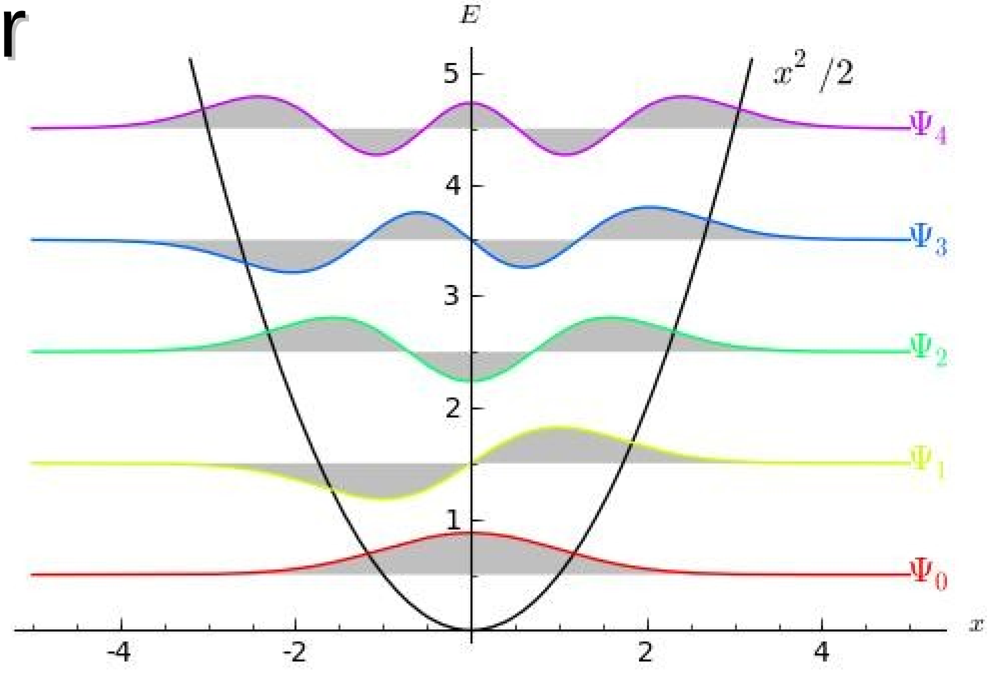
Mecânica Quântica

Aula 09: Operadores,
A Equação de Schrödinger

Pieter Westera
pieter.westera@ufabc.edu.br

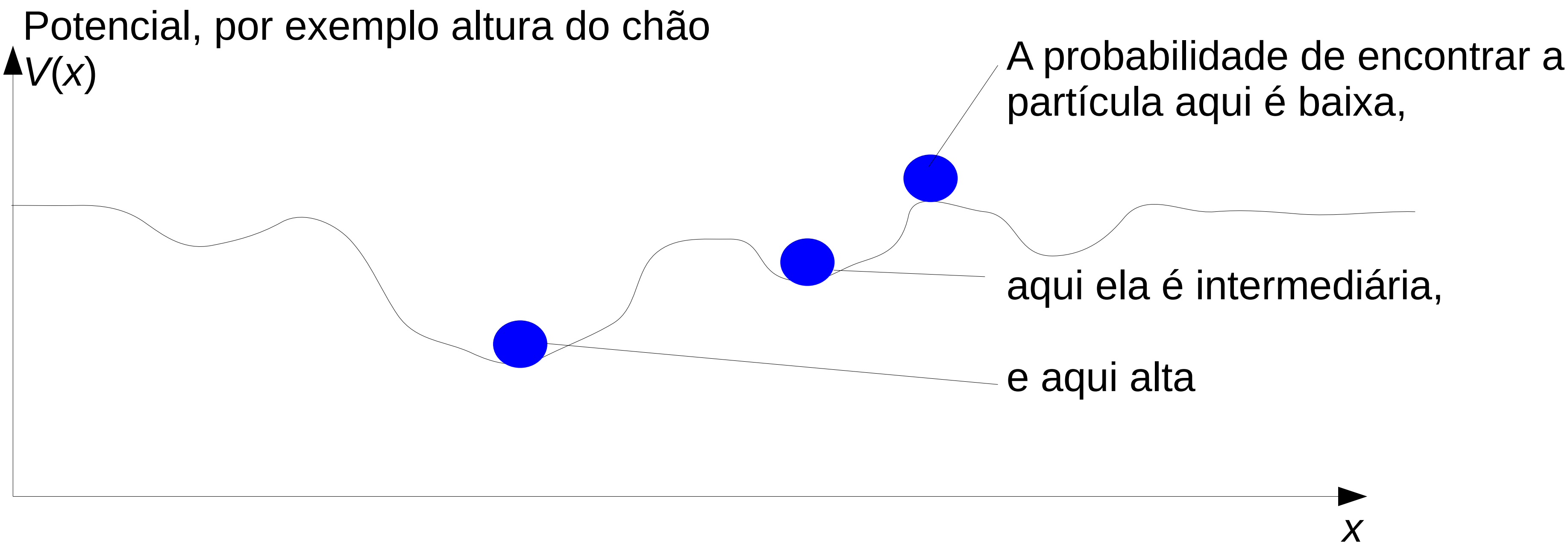
Universidade Federal do ABC



http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/MQ.html

Como determinar a função de onda?

Física Clássica



A probabilidade de encontrar a partícula numa dada posição *x* depende do potencial naquela posição, *V*(*x*).

O potencial *V*(*x*) é a energia potencial que a partícula teria na posição *x*. Ele é uma função da posição e tem um valor mesmo sem que a partícula se encontre lá.

Um exemplo: A Partícula Livre

(Função de onda “caindo do céu” para ser usada em exemplos)

É uma partícula submetida a nenhuma força:

$F(x, t) = -dV(x, t)/dx = 0 \Rightarrow V(x, t) = \text{const.} = 0$

A função de onda correspondente é

$\Psi(x, t) = C \cdot e^{i(kx - \omega t)}$ (Dedução mais tarde nesta disciplina)

que descreve uma onda com número de onda k e frequência angular ω propagando-se na direção x. Com k negativo, ela representa uma onda propagando-se na direção $-x$.

!!! Esta função de onda descreve uma onda pura, que se estende pelo espaço inteiro e não é normalizável. Uma partícula real é um pacote deste tipo de ondas, como visto na aula anterior.

Operadores

Função f_{op} (ou $\hat{f}$), que age sobre $\Psi(x, t)$ (ou $\psi(x)$), tal que o resultado $f_{op}\Psi(x, t)$ é uma nova função de x (e t), preferencialmente uma função útil.

Os operadores usados nesta disciplina são da forma "resultando no produto de alguma grandeza física $f(x, t)$ e a função de onda":

$$f_{op}\Psi(x, t) = f(x, t)\cdot\Psi(x, t)$$

Exemplos:

Operador momento linear: $p_{op} = \hbar/i \cdot \partial/\partial x$,
o que significa $p_{op}\Psi(x, t) = \hbar/i \cdot \partial\Psi/\partial x = p(x, t)\Psi(x, t)$

No exemplo da partícula livre temos

$$p_{op}\Psi(x, t) = \hbar/i \cdot \partial\Psi/\partial x = \hbar/i \cdot \partial(C\cdot e^{i(kx - \omega t)})/\partial x = \hbar/i \cdot C\cdot ik\cdot e^{i(kx - \omega t)}$$
$$= \hbar k \cdot C\cdot e^{i(kx - \omega t)} = p(x, t)\Psi(x, t),$$

de acordo com a relação de de Broglie $p = \hbar k$

Operadores

Exemplos:

Operador hamiltoniano (dependente do tempo), isto é, energia total:
H_{op} ou $\hat{H} = i\hbar \cdot \partial/\partial t$
$\Rightarrow H_{op}\Psi(x,t) = i\hbar \cdot \partial\Psi/\partial t = E(x,t)\Psi(x,t) = E\cdot\Psi(x,t)$ (E independe de x e t)
No exemplo da partícula livre:
$H_{op}\Psi(x,t) = i\hbar \cdot \partial\Psi/\partial t = i\hbar \cdot \partial(C\cdot e^{i(kx-\omega t)})/\partial t = i\hbar \cdot C\cdot(-i\omega)\cdot e^{i(kx-\omega t)}$
$= \hbar\omega \cdot C\cdot e^{i(kx-\omega t)} = E\cdot\Psi(x,t)$,
de acordo com a relação de de Broglie $E = \hbar\omega$

Operador energia cinética (m = massa da partícula): $-\hbar^2/2m \cdot \partial^2/\partial x^2$

$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\Psi/\partial x^2 = E_{cin}(x,t)\Psi(x,t)$

No exemplo da partícula livre:
$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\Psi/\partial x^2 = -\hbar^2/2m \cdot \partial^2(C\cdot e^{i(kx-\omega t)})/\partial x^2 = -\hbar^2/2m \cdot C\cdot(ik)^2\cdot e^{i(kx-\omega t)}$
$= \hbar^2k^2/2m \cdot C\cdot e^{i(kx-\omega t)} = p^2/2m \cdot \Psi(x,t)$
$\Rightarrow E_{cin}(x,t) = p^2/2m$ como já sabíamos

Operadores

Exemplos:

Alguns operadores não podem ser escritas de maneira diferente, do que "grandeza multiplicado por", por exemplo

Operador posição: $x_{op} = x\cdot$

=> $x_{op}\Psi(x, t) = x\cdot\Psi = x(x, t)\Psi(x, t)$ (óbvio, nê?)

Operador (energia) potencial: $V(x(, t))\cdot$

=> Operador hamiltoniano independente do tempo:

H_{op} ou $\hat{H} = -\hbar^2/2m \cdot \partial^2/\partial x^2 + V(x)\cdot$

=> $H_{op}\Psi(x, t) = -\hbar^2/2m \cdot \partial^2\Psi(x, t)/\partial x^2 + V(x)\cdot\Psi(x, t)/\partial x = E\cdot\Psi(x, t)$

Operadores

Lista de operadores

Posição: $x_{op} = x\cdot$

Momento linear: $p_{op} = \hbar/i \cdot \partial/\partial x$

Momento 3D: $p_{x,op} = \hbar/i \cdot \partial/\partial x$, $p_{y,op} = \hbar/i \cdot \partial/\partial y$, $p_{z,op} = \hbar/i \cdot \partial/\partial z$

$$\mathbf{p}_{op} = \hbar/i \cdot (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z) = \hbar/i \cdot \nabla$$

Hamiltoniano independente do tempo: H_{op} ou $\hat{H} = -\hbar^2/2m \cdot \partial^2/\partial x^2 + V(x)\cdot$

" 3D: $H_{op} = -\hbar^2/2m \cdot \nabla^2 + V(x, y, z)\cdot$

$$= -\hbar^2/2m \cdot (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2) + V(x, y, z)\cdot$$

Hamiltoniano dependente do tempo: H_{op} ou $\hat{H} = i\hbar \cdot \partial/\partial t$

Momento angular em quadrado (coordenadas esféricas):

$$(L^2)_{op} = -\hbar^2\cdot(1/\text{sen}\,\theta \cdot \partial/\partial\theta(\text{sen}\,\theta \cdot \partial/\partial\theta) + 1/\text{sen}^2\,\theta \cdot \partial^2/\partial\varphi^2)$$

Componente z do momento angular: $L_{z,op} = \hbar/i \cdot \partial/\partial\varphi = -i\hbar \cdot \partial/\partial\varphi$

$$= \hbar/i \cdot (y\cdot\partial/\partial z - z\cdot\partial/\partial y)$$

Valores Esperados

O valor esperado para uma grandeza física f relacionada a uma partícula/onda descrita por uma função de onda $\psi(x)$ é a média ponderada de todos os valores possíveis desta grandeza, os pesos sendo as probabilidades de ocorrência destes valores:

$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(x)\, f(x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* \psi(x) f(x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* f(x) \psi(x)\, dx$

ex. valor esperado para a posição da partícula (isto é, $f(x) = x$):

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

Para grandezas dadas por operadores, $f(x)\psi(x) = f_{op}\psi(x)$:

$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^*\, f_{op}\psi(x)\, dx$

ex. valor esperado para o momento linear da partícula:

$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^*\, p_{op}\psi(x)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* \cdot \hbar/i \cdot \partial\psi/\partial x\, dx$

!!! O valor esperado não necessariamente coincide com o valor mais provável!

Autofunções e Autovalores

Uma função de onda Ψ é chamada autofunção do operador f_{op}, se $f_{op}\Psi$ é um múltiplo de Ψ:

$f_{op}\Psi = \text{const.}\cdot\Psi$

A constante é chamada autovalor do operador, e seu valor corresponde ao valor (constante) da grandeza representada pelo operador.
(Mecânica quântica tem muito a ver com algebra linear, sendo as funções onda os vetores, e os operadores as transformações lineares, mas não entraremos em detalhes sobre isto.)

Exemplo:

A função de onda da partícula livre, $\Psi = C\cdot e^{i(kx - \omega t)}$, é autofunção do operador momento linear, já que

$p_{op}\Psi = \hbar/i \cdot \partial(C\cdot e^{i(kx - \omega t)})/\partial x = \hbar/i \cdot ik\cdot C\cdot e^{i(kx - \omega t)} = \hbar k\cdot\Psi = \text{const.}\cdot\Psi$,

e o valor constante do momento linear é $p = \hbar k$.

A Equação de Schrödinger

Como achar a Função de Onda, dado o potencial $V(x(,t))$?

Para partículas (grandeza de interesse: a posição $x(t)$):

2ª Lei de Newton: $a = F/m$ ou $\partial^2 x/\partial t^2 = -1/m \cdot \partial V/\partial x$

Para ondas (Grandeza de interesse $a(x, t)$ ou λ, ω e φ):

Equação de onda: $\partial^2 a/\partial x^2 = 1/v^2 \cdot \partial^2 a/\partial t^2$

Para funções de onda (Grandeza de interesse $\Psi(x,t)$):
Equação de Schrödinger (dependente do tempo):

$$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\Psi(x, t)/\partial x^2 + V(x, t)\cdot\Psi(x, t) = i\hbar \cdot \partial\Psi(x, t)/\partial t$$

(Esta versão não usaremos muito)

Erwin Schrödinger

A Equação de Schrödinger

$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\Psi(x, t)/\partial x^2 + V(x, t)\cdot\Psi(x, t) = i\hbar \cdot \partial\Psi(x, t)/\partial t$

Como exemplo conferimos, se esta equação é satisfeita pra partícula livre, $V(x, t) = 0$, $\Psi(x, t) = C\cdot e^{i(kx - \omega t)}$:

Lado esquerdo:
$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\Psi(x, t)/\partial x^2 + V(x, t)\cdot\Psi(x, t) = -\hbar^2/2m \cdot \partial^2(C\cdot e^{i(kx - \omega t)})/\partial x^2 + 0$
$= -\hbar^2/2m \cdot C\cdot(ik)^2\cdot e^{i(kx - \omega t)} = \hbar^2 k^2/2m \cdot \Psi(x, t) = p^2/2m \cdot \Psi(x, t)$

Lado direito:
$i\hbar \cdot \partial\Psi/\partial t = i\hbar \cdot \partial(C\cdot e^{i(kx - \omega t)})/\partial t = i\hbar \cdot C\cdot(-i\omega)\cdot e^{i(kx - \omega t)} = \hbar\omega \cdot \Psi(x, t)$

Os dois lados são iguais, se $p^2/2m = \hbar\omega$,
o que é o caso pra partícula livre (os dois termos equivalem à energia total da partícula).

QED

A Equação de Schrödinger

Em muitos casos, o potencial não depende do tempo $V = V(x)$. Nestes casos, podemos separar $\Psi(x, t)$ em uma função que depende apenas da posição, e uma que depende só do tempo:

$\Psi(x, t) = \psi(x)\cdot\varphi(t)$, onde $\varphi(t) = e^{-i\omega t} = e^{-iEt/\hbar}$

! O módulo de $\varphi(t)$ é sempre 1, tal que $\varphi(t)$ não influencia na distribuição de probabilidade:

$P(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)\cdot\varphi(t)|^2 = |\psi(x)|^2\cdot|\varphi(t)|^2 = 1\cdot|\psi(x)|^2 =: P(x)$

e $\partial\varphi(t)/\partial t = \partial(e^{-iEt/\hbar})/\partial t = -iE/\hbar\cdot e^{-iEt/\hbar} = -iE/\hbar\cdot\varphi(t)$

Erwin Schrödinger

A Equação de Schrödinger vira:

$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2(\psi(x)\cdot\varphi(t))/\partial x^2 + V(x)\cdot\psi(x)\cdot\varphi(t) = i\hbar\cdot\partial(\psi(x)\cdot\varphi(t))/\partial t$

$\Rightarrow -\cancel{\varphi(t)}\hbar^2/2m \cdot \partial^2(\psi(x))/\partial x^2 + \cancel{\varphi(t)}\cdot V(x)\cdot\psi(x)$

$= \psi(x)\cdot i\hbar\cdot\partial\varphi(t)/\partial t = \psi(x)\cdot \cancel{i}\cancel{\hbar}\cdot(\cancel{-i}E/\hbar\cdot\cancel{\varphi(t)})$

A Equação de Schrödinger independente do tempo:

$-\hbar^2/2m \cdot \partial^2\psi(x)/\partial x^2 + V(x)\cdot\psi(x) = E\cdot\psi(x)$

A Equação de Schrödinger

$-\hbar^2/2m \cdot d^2\psi(x)/dx^2 + V(x)\cdot\psi(x) = E\cdot\psi(x)$

Já que o potencial da partícula livre, $V(x, t) = V(x) = 0$ é constante, deve ser possível escrever a sua função de onda desta maneira:

$\Psi(x, t) = C\cdot e^{i(kx - \omega t)} = C\cdot e^{ikx}\cdot e^{-i\omega t} = C\cdot e^{ikx}\cdot e^{-iEt/\hbar} = \psi(x)\cdot\varphi(t)$,
onde $\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}$ como deve ser, e
$\psi(x) = C\cdot e^{ikx}$

Esta última função satisfaz a Equação de Schrödinger independente do tempo?

Lado esquerdo:
$-\hbar^2/2m \cdot d^2\psi(x)/dx^2 + V(x)\cdot\psi(x) = -\hbar^2/2m \cdot d^2(C\cdot e^{ikx})/dx^2 + 0$
$= -\hbar^2/2m \cdot C\cdot(ik)^2\cdot e^{ikx} = \hbar^2k^2/2m \cdot C\cdot e^{ikx} = \hbar^2k^2/2m \cdot \psi(x)$,
o que equivale ao lado direito, se $E = p^2/2m = \hbar^2k^2/2m$.

QED

A Equação de Schrödinger

A Equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\hbar^2/2m \cdot d^2\psi(x)/dx^2 + V(x)\cdot\psi(x) = E\cdot\psi(x)$$

O lado esquerdo desta equação é justamente o operador hamiltoniano independente do tempo aplicado em ψ, e podemos escrever a equação de Schrödinger independente do tempo como

$$H_{op}\psi(x) = E\cdot\psi(x)$$

A resolução da Equação de Schrödinger independente do tempo para um dado potencial $V(x)$ é, então, nada outro que a determinação das autofunções do operador hamiltoniano independente do tempo (as funções de onda procuradas), e dos autovalores (os valores de energia) correspondentes.

Erwin Schrödinger

A Equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x).$$

Normalmente, há mais de uma solução $\psi_i(\mathbf{x})$, i = 1, ...
Isto significa que existem várias funções de onda possíveis, (análogo às diferentes órbitas no átomo de Bohr).
Cada função de onda ψ_i tem seu própria valor de energia E_i.

A Equação de Schrödinger

Quando as energias de duas funções de onda, $\psi_i(x)$ e $\psi_j(x)$, onde $i \neq j$, são iguais, $E_i = E_j$, se diz que este nível de energia é degenerado.

Neste caso, a Equação de Schrödinger é linear, isto é:
Se, para um dado potencial $V(x)$, ψ_1 e ψ_2 são soluções com a mesma energia,

$-\hbar^2/2m \cdot d^2\psi_1(x)/dx^2 + V(x)\cdot\psi_1(x) = E\cdot\psi_1(x)$ e

$-\hbar^2/2m \cdot d^2\psi_2(x)/dx^2 + V(x)\cdot\psi_2(x) = E\cdot\psi_2(x)$,

então qualquer combinação linear de ψ_1 e ψ_2,
$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ também é solução com
a mesma energia:

$-\hbar^2/2m \cdot d^2\psi(x)/dx^2 + V(x)\cdot\psi(x) = E\cdot\psi(x)$

É um bom exercício mostrar isto em casa.

Erwin Schrödinger

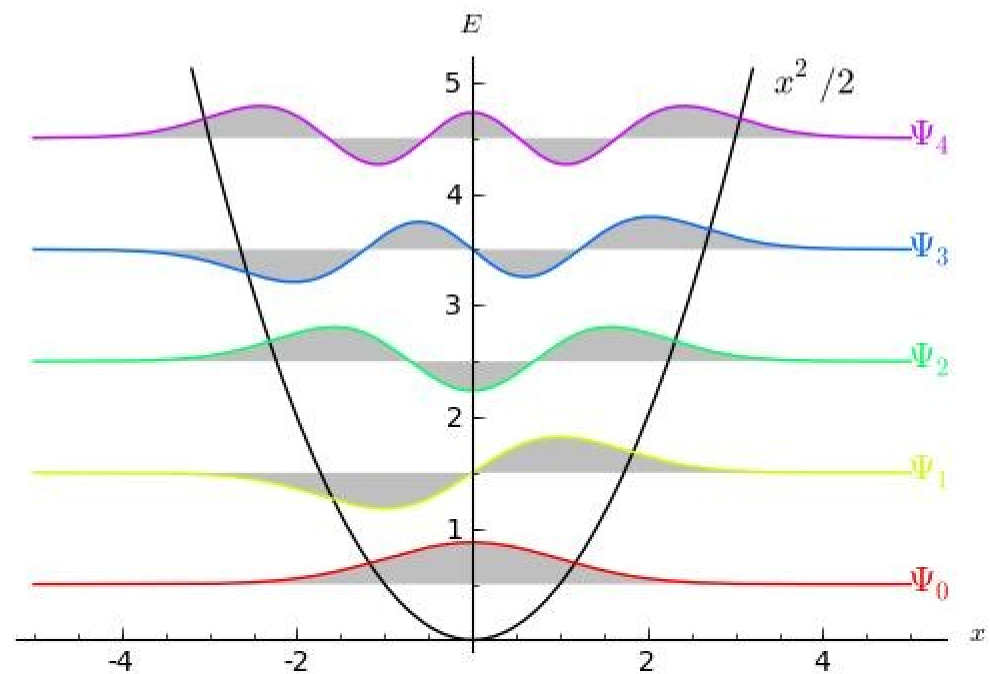
Condições, que uma função de onda tem que satisfazer

- $\psi(x)$ tem que satisfazer a Equação de Schrödinger
- $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ têm que ser contínuas (exceção: pode ter quinas em posições de transição para regiões com potenciais infinitos)
- $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ têm que ser finitas
- $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ têm que ser unívocas
- condição de normalização: $\int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^*\psi(x)dx = 1$

Física Quântica

FIM PARA HOJE

Universidade Federal do ABC



http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/MQ.html