

FÍSICA IV - AULA 7 - A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Nesta aula vamos discutir como os resultados obtidos por Planck e Einstein sobre a quantização da radiação eletromagnética em conjunto com o modelo atômico de Bohr motivaram Louis de Broglie a propor a **dualidade onda-partícula** em 1923. O postulado introduzido por de Broglie afirma que o movimento de todas as partículas é governado pela propagação de uma onda material associada, porém não fornece uma equação para o movimento de tal onda. Posteriormente, em 1926, ao tentar compreender adequadamente a tese de de Broglie, Erwin Schrödinger chegou à equação diferencial que leva o seu nome e descreve a propagação das ondas de de Broglie.

1 - Ondas de de Broglie

A partir do estudo do efeito fotoelétrico, Einstein estendeu a hipótese de Planck postulando que a luz, até então estabelecida como um fenômeno puramente ondulatório, poderia ser descrita a partir do movimento coletivo de partículas fundamentais denomina-

das **fótons**. Tais quanta de luz seriam caracterizados pela seguinte relação entre a sua energia E e a frequência ν da onda:

$$E = h\nu \quad (1)$$

Posteriormente, Compton levou às últimas consequências a conjectura de Einstein para descrever o efeito Compton através da colisão relativística entre um elétron e uma dessas partículas de luz. Em particular, ele relacionou o momento p do fóton com o comprimento λ da onda associada:

$$p = h/\lambda \quad (2)$$

Assim estabelecendo que a radiação eletromagnética teria um caráter **dual**: apresentando tanto propriedades **ondulatórias** quanto **corpusculares**.

Adicionalmente, o aparecimento de **números inteiros** para caracterizar os possíveis **estados estacionários** para o elétron no modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio sugeriu a de Broglie que os elétrons também deveriam apresentar propriedades ondulatórias. De fato, até o início do século 19, apenas fenômenos ondulatórios, como

interferência e modos normais de vibração, envolviam números inteiros em sua descrição.

Nesse contexto, de Broglie foi levado a conjecturar que o comportamento dual de **onda e partícula** apresentado pela radiação eletromagnética também se aplicaria à matéria. Dessa forma, assim como o fóton possui uma onda de luz que rege o seu movimento, todas as partículas materiais, como o elétron, deveriam ter uma **onda material** governando o seu movimento. Notando que o universo é composto apenas por radiação e matéria, a hipótese de de Broglie corresponde essencialmente a uma simetria da natureza.

De uma maneira mais concreta, de Broglie propôs que as relações entre as propriedades corpusculares e ondulatórias satisfeitas pela matéria seriam exatamente as relações obtidas por Einstein e Compton para a radiação. Portanto, tanto para matéria quanto radiação, a energia E do sistema está relacionada com a frequência ν da onda associada por

$$E = h\nu$$

enquanto que o momento p do sistema está relacionado com o comprimento λ da onda associada:

$$p = h/\lambda$$

Em particular, essa última relação prediz o comprimento de onda da onda material associada ao movimento de qualquer partícula material:

$$\lambda = h/p \quad (3)$$

conhecido como comprimento de onda de de Broglie.

Exemplo 1: "Qual é o comprimento de onda de:

(a) uma bola de futebol com $v = 10 \text{ m/s}$.

(b) um elétron com energias: 1 eV , 100 eV e 10 keV ."

Solução:

(a) Seja uma bola de futebol com $m = 0,5 \text{ kg}$. Da relação (3), temos que

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{0,5 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m/s}} = 13,2 \cdot 10^{-35} \text{ m} = 1,32 \cdot 10^{-24} \text{ \AA}$$

(b) Como as energias envolvidas são pequenas podemos considerar o elétron em movimento como um sistema não-relativístico. Nesse caso, sua energia é puramente cinética:

$$E = p^2/2m \Rightarrow p = \sqrt{2mE} \Rightarrow \lambda = h/\sqrt{2mE}.$$

Para um elétron com $E = 1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{ J}$, temos que:

$$\lambda = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}}{(2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}\text{ kg} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}\text{ J})^{1/2}} = 1,2 \cdot 10^{-9}\text{ m} = 12\text{ \AA}.$$

Consequentemente,

$$\lambda_{e^-} = \frac{12}{\sqrt{E_{\text{eV}}}}\text{ \AA}.$$

De forma que um elétron com $E = 100\text{ eV}$ tem comprimento de onda de de Broglie $\lambda = 1,2\text{ \AA}$ e um elétron com $E = 10\text{ keV}$, $\lambda = 0,12\text{ \AA}$. "

Exercício 1: " Calcule o comprimento de onda de de Broglie para um próton com energia de 1 keV . "

Os resultados do exemplo anterior indicam que mesmo para

partículas subatômicas o comprimento de onda de de Broglie é extremamente pequeno, justificando a dificuldade em se observar as propriedades ondulatórias da matéria. De fato, tal justificativa é a mesma dada para a incapacidade dos experimentos no contexto da ótica geométrica de revelar as características ondulatórias da luz.

A saber, se a representa a dimensão característica do aparato ótico, e.g., a largura da lente ou da fenda, e λ , o comprimento de onda da luz que atravessa o aparato, os efeitos de difração são restritos a uma **abertura angular** da ordem de $\Delta\theta = \lambda/a$. Assim, se as dimensões características do aparato ótico são muito maiores do que o comprimento de onda, i.e., $a \gg \lambda$, $\Delta\theta \rightarrow 0$ e estamos no domínio de validade da **ótica geométrica**, que descreve a propagação da luz através da trajetória clássica de partículas. Por outro lado, se as dimensões características do aparato são da mesma ordem de grandeza ou menores que o comprimento de onda da luz utilizada, $\lambda/a \gtrsim 1$, a abertura angular se torna grande o suficiente para que fenômenos genuinamente ondulatórios, como

a difração, tornem-se facilmente observáveis.

Consequentemente, para que os aspectos ondulatórios da matéria sejam claramente observados é necessário que se empreguem aparatos experimentais com dimensões características suficientemente pequenas. De acordo com o exemplo 1, para detectarmos efeitos de difração num feixe de elétrons a 100 eV , correspondendo a um comprimento de onda de de Broglie $\lambda \approx 1,2 \text{ \AA}$, precisamos que a dimensão característica do aparato seja da ordem de $a \approx 1 \text{ \AA}$. Em 1926, Elasser sugeriu que a conjectura de de Broglie poderia ser testada da mesma forma que determinou a natureza ondulatória dos raios X, ou seja, através da difração de um feixe de elétrons por uma rede cristalina com parâmetro de rede $a \lesssim 1 \text{ \AA}$.

Davisson e Germer conduziram experimentos de difração de elétrons usando um cristal de níquel e detectaram um pico correspondendo à difração de Bragg de ondas com comprimento de onda $\lambda = 1,65 \text{ \AA}$. Comprovando, com isso, a hipótese de de Broglie, pois para elétrons com energia de 54 eV , como os presentes no feixe de Davisson e Germer, o comprimento de onda previsto por de Broglie é $\lambda = 1,66 \text{ \AA}$. É importante ressaltar que o fenômeno de interferência observado

por Davisson e Bremer não é devido à interferência entre as ondas materiais de dois ou mais elétrons, mas sim à interferência entre diferentes partes da onda associada a um único elétron conforme ela é espalhada por diferentes regiões do cristal. Tal conclusão pode ser comprovada experimentalmente usando um feixe de elétrons de baixíssima intensidade de forma que apenas um elétron passe pelo cristal por vez, e verificando que o padrão de interferência se mantém.

Em 1927, G.P. Thomson, filho de J.J. Thomson que descobriu o elétron, conduziu experimentos independentes envolvendo a difração de elétrons por filmes finos, observando a formação de anéis concêntricos característicos da difração de Debye-Hull-Scherrer. Posteriormente, Estermann, Stern e Frisch demonstraram experimentalmente a difração de feixes moleculares de H_2 e feixes atômicos de He através de um cristal de fluoreto de lítio (LiF). Já Fermi, Marshall e Zinn estabeleceram experimentalmente as propriedades ondulatórias de neutrons.

A dificuldade em se detectar o comportamento ondulatório de partículas, exigindo aparatos experimentais com dimensões características cada vez menores, é devida ao valor extremamente pequeno da constante de Planck. De forma que, tais características

passam completamente despercebidas no mundo macroscópico, onde a massa das partículas consideradas, e.g., a bola de futebol do exemplo 1, e consequentemente seu momento são suficientemente grandes para que o comprimento de onda de de Broglie $\lambda = h/p$ seja demasiadamente pequeno para ser detectado. Por outro lado, essa limitação também pode ser explorada para abrir novas janelas de exploração do mundo microscópico. A saber, microscópios eletrônicos exploram o comprimento de onda diminuto do elétron para visualizar objetos muito menores do que os acessíveis com luz visível.

2 - Dualidade Onda-Partícula

Na física clássica, a energia pode ser transportada apenas sob duas formas mutuamente exclusivas: ondas e partículas. Por exemplo, ondas sísmicas carregam energia na superfície terrestre durante terremotos, ao passo que bolas de futebol podem ser usadas para transferir a energia da perna de um atacante para as mãos de um goleiro. A partir de experiências cotidianas como as citadas acima, os físicos construíram modelos ondulatórios para descrever uma certa classe de fenômenos e modelos corpusculares para outra classe disjunta de fenômenos. A extensão de tais modelos permitiu

a compreensão de diversos fenômenos como a propagação do som através de ondas e grandezas termodinâmicas, e.g., temperatura, pressão, etc., em gases através do movimento de partículas no contexto da teoria cinética dos gases.

Contudo, no início do século 20, esse paradigma foi posto à prova com a descoberta de que tanto a radiação eletromagnética quanto as partículas "elementares" conhecidas (elétron, próton e nêutron) se comportavam como ondas em algumas situações e como partículas em outras. As propriedades corpusculares emergiam predominantemente em situações nas quais a entidade era detectada através de alguma forma de interação, ou seja, quando o sistema estivesse bem localizado espacialmente, como no estudo de absorção ou emissão de radiação. Por outro lado, as características ondulatórias predominavam quando se considerava o comportamento da entidade conforme ela se movia através de um sistema, como em experimentos de difração ou interferência. Situações nas quais a entidade está completamente deslocalizada.

A questão de como conciliar interpretações tão díspares perturbou profundamente os físicos no início do século 20. Nas palavras de William Bragg:

"Os elétrons se comportam como partículas às segundas, quartas e sextas e como ondas às terças, quintas e sábados."

Niels Bohr clarificou um pouco a situação com a proposição do **princípio da complementariedade**:

" Os modelos corpusculares e ondulatórios são **complementares**. Se uma medição revela o caráter ondulatório da radiação ou da matéria, então é impossível verificar o comportamento corpuscular através do mesmo experimento, e vice-versa. "

A natureza do modelo a ser usado, onda ou partícula, é determinada pela forma da medição experimental. Ademais, a nossa compreensão da radiação e da matéria é incompleta a menos que consideremos tanto os experimentos que revelam seu caráter corpuscular quanto os que denunciam as suas propriedades ondulatórias. Consequentemente a matéria e a radiação não pode ser descrita apenas como ondas ou partículas, mas deve ser compreendida como um amálgama que transcende esses dois conceitos.

A conexão entre a descrição corpuscular e a ondulatória é proporcionada pela **interpretação probabilística da dualidade onda-partícula**. Tal unificação no contexto da radiação foi originalmente proposta por Einstein, enquanto que, por Max Born, no contexto da matéria. Revisemos o argumento de Einstein.

De acordo com a descrição ondulatória que estudamos em aulas anteriores, a intensidade I da radiação eletromagnética é dada pela média temporal do vetor de Poynting projetada na direção de propagação:

$$I = \langle S \rangle \cdot u = \epsilon_0 c \langle \|E\|^2 \rangle, \quad E = E(x, t) \quad (4)$$

em que consideramos que a onda propaga no vácuo. Por outro lado, de acordo com a descrição corpuscular, a intensidade da radiação eletromagnética de uma dada frequência ν depende do número médio N de fótons por unidade de tempo que atravessam uma unidade de área perpendicular à direção de movimento:

$$I = N h \nu \quad (5)$$

Como N é um valor médio, ele proporciona uma medida da probabilidade de se encontrar um fóton atravessando uma unidade de área em uma unidade de tempo. Ao igualarmos (4) com (5):

$$\epsilon_0 c \langle \|E\|^2 \rangle = N h \nu \quad (6)$$

podemos interpretar $\langle \|E\|^2 \rangle$ como uma medida de probabilidade da densidade de fótons. Perto em outras palavras a média do quadrado do campo elétrico,

$\langle \|E\|^2 \rangle$ representa a probabilidade de encontrarmos um fóton atravessando uma unidade de área em uma unidade de tempo.

Para procedermos de maneira similar com as ondas de matéria, não basta que saibamos a sua frequência ou comprimento de onda, é necessário também que se introduza uma função que descreva a sua propagação. Tal função é denominada **função de onda** e genericamente representada pela letra grega Ψ . Em analogia ao caso eletromagnético, no qual podemos descrever uma onda com comprimento de onda λ e frequência ν se propagando ao longo da direção z através de seu campo elétrico:

$$E = A \sin \left[2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - \nu t \right) \right] e_1, \quad (7)$$

introduzimos a função:

$$\Psi = A \sin \left[2\pi \left(\frac{z}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (8)$$

para descrever a propagação de uma partícula com momento $p = h/\lambda$ e energia $E = h\nu$. Assim como no caso da radiação a quantidade $\langle \Psi^2 \rangle$ deve representar uma **medida da probabilidade de se encontrar uma partícula por unidade de volume em um dado ponto do espaço em um dado instante temporal**.

Naturalmente, tais funções de onda Ψ devem satisfazer alguma equação diferencial, da mesma forma que E é uma solução das equações de

Maxwell. Veremos em breve que ψ é uma solução da famigerada **equação de Schrödinger**. Contudo, antes de enunciá-la, é conveniente que exploremos qualitativamente o significado físico da função de onda e entendamos a necessidade de uma interpretação probabilística na conciliação das visões ondulatória e corpuscular.

Nesse novo paradigma qualquer sequência de eventos deve ser regida pelas leis da probabilidade. O estado de um sistema passa a ser descrito completamente pela função de onda $\psi(x, t)$ que determina a **probabilidade** de se observar qualquer propriedade física (posição, momento, energia, etc) do sistema em um dado ponto do espaço e do tempo. Por exemplo, se a amplitude da onda material se **anular** em um dado ponto, i.e., $\psi(x_0, t) = 0$, $x_0 \in \mathbb{R}^3$, $\forall t \in \mathbb{R}$, então a probabilidade de se observar a partícula no ponto x_0 , proporcional a $\langle \psi^2 \rangle$ deve ser **extremamente baixa**.

Dessa forma, assim como de acordo com o ponto de vista de Einstein para a radiação, não especificamos a posição de cada fóton em todos os instantes, mas sim a probabilidade, proporcional a $\langle \|E\|^2 \rangle$, de encontrar um fóton em um dado ponto e instante, a interpretação probabilística não

maior permite que localizemos exatamente nenhuma partícula, mas que apenas determinemos a probabilidade de encontrá-la em um dado ponto. Em contrapartida, o **princípio da superposição** passa a ser válido também para a descrição do movimento de partículas, permitindo a compreensão de fenômenos a difração e a interferência de elétrons.

Exercício 2: " Considere o experimento de dupla fenda de Young para :
(i) ondas clássicas; (ii) partículas clássicas; (iii) elétrons e discorra sobre os resultados esperados quando apenas uma das fendas estiver aberta e quando as duas estiverem abertas. Relacione a probabilidade de detecção com o princípio da superposição. "

3 - O Princípio da Incerteza

O **princípio da incerteza** foi introduzido em 1927 por Werner Heisenberg para clarificar uma propriedade fundamental de sistemas quânticos quando submetidos a alguma interação, em particular durante medições experimentais. Além disso, através dele torna-se explícita a necessidade da interpretação probabilística que discutimos no

contexto da dualidade onda-partícula.

Muito embora considerações probabilísticas surjam naturalmente no contexto da mecânica clássica, por exemplo na mecânica estatística, elas são apenas uma ferramenta conveniente para se tratar sistemas complicados nos quais é impossível acompanhar todos os graus de liberdade. De fato, as leis dinâmicas da mecânica clássica como postas, por exemplo, pela 2ª lei de Newton são determinísticas.

Assim, se formos capazes de determinar com precisão infinita o estado inicial no qual um dado sistema se encontra, poderemos determinar todos os seus estados futuros resolvendo a sua equação de movimento. Posto em outras palavras, sistemas clássicos são perfeitamente previsíveis, conquanto tenhamos determinado exatamente as suas condições iniciais.

Uma outra hipótese fundamental da mecânica clássica é que o processo de medição empregado na determinação das condições iniciais pode ser feito tão suave quanto o necessário para não perturbar o estado no qual o sistema se encontra. Considere, por exemplo, que desejamos determinar a posição da Lua refletindo um raio laser na sua superfície. Claramente, a luz carrega momento que, pela conservação do momento, deve ser transferido para a Lua no processo de reflexão. Contudo, do ponto de vista

clássico, sempre podemos usar luz de intensidade suficientemente baixa para que essa transferência de momento seja negligível, porém sem afetar a qualidade da medição.

Dessa maneira, parecia natural aos físicos até o início do século 20 que tanto a posição de um objeto quanto o seu momento poderiam ser determinados simultaneamente com precisão arbitrária.

Heisenberg, ao se questionar sobre a validade de tal hipótese no mundo microscópico, foi levado a formular o **princípio da incerteza**:

Princípio da Incerteza: "Experimentos **não** podem determinar simultaneamente o valor exato de uma componente do momento, p_i , e da componente correspondente do vetor posição x_i , $i=1,2,3$. Ademais, a precisão de tais medições é inerentemente limitada pelo próprio processo de medição de forma que a incerteza Δp_i na determinação do momento p_i e a incerteza Δx_i na determinação da posição x_i devem satisfazer:

$$\Delta p_i \Delta x_i \geq \hbar/2. \quad (9)$$

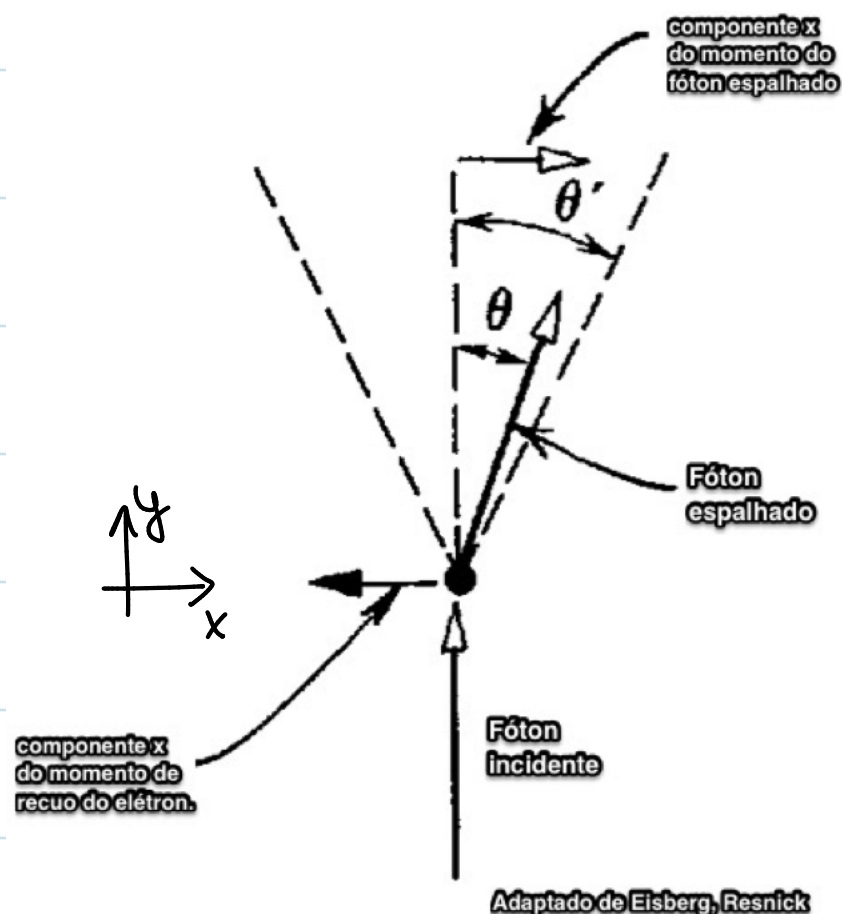
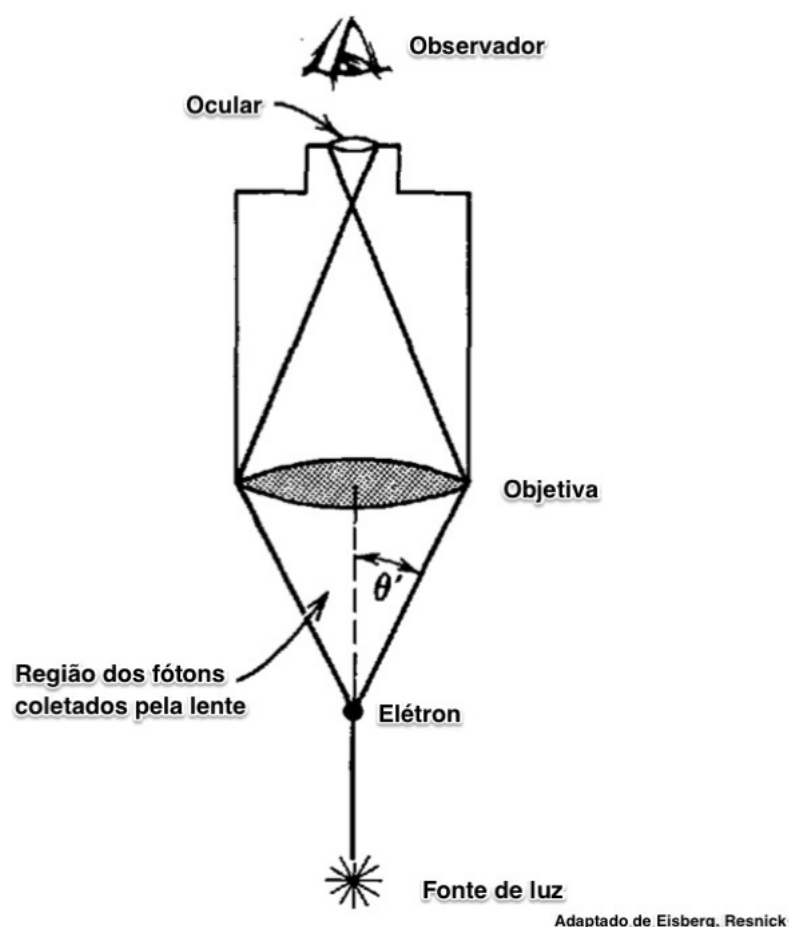
É importante enfatizar que o princípio da incerteza não está vinculado à qualidade do instrumento empregado no processo de medição, mas sim a uma limitação da própria

natureza do processo de medição. Assim, nem mesmo instrumentos ideais poderiam levar a incertezas menores do que as permitidas por (9). Adicionalmente, como o princípio da incerteza limita o produto das incertezas, aumentar a precisão na determinação da componente p_1 do momento acarreta necessariamente um aumento da incerteza na componente correspondente da posição, i.e., x_1 . Assim, numa situação ideal, se sabermos precisamente p_1 , $\Delta p_1 = 0$, não saberemos nada sobre x_1 , $\Delta x_1 \rightarrow \infty$.

Antes de considerarmos a origem física dessa limitação, é importante notar que se $h \rightarrow 0$, recuperamos a descrição clássica, na qual podemos determinar simultaneamente e com precisão arbitrária o momento e a posição de uma partícula. Consequentemente no contexto quântico, a impossibilidade de se determinar simultaneamente o momento e a posição nos impede de especificar as condições iniciais de um sistema, e com isso não podemos determinar precisamente o seu comportamento futuro. Podemos apenas determinar os possíveis resultados de uma medição e suas respectivas probabilidades de ocorrência.

Considere o seguinte experimento no qual tentamos determinar a posição de uma partícula pontual, como um elétron. Para tanto, empregamos um microscópio que registra os fótons emitidos por uma fonte luminosa que colidiram com o elétron.

Para reduzirmos ao máximo a perturbação feita sobre o sistema, utilizamos uma fonte de luz fraca o suficiente para que determinemos a posição do elétron a



partir do espalhamento de um único fóton. A norma do momento do fóton será:

$$p = h/\lambda, \quad (10)$$

porém, devido ao efeito Compton, a sua direção dentro da abertura angular de $2\theta'$ da objetiva não pode ser determinada. Com isso, o melhor que podemos afirmar sobre a componente p_x do momento do fóton é que ela está subentendida entre:

$$-p \sin \theta' < p_x < p \sin \theta' \quad (11)$$

que leva a uma incerteza de

$$\Delta p_x = p \sin \theta' - (-p \sin \theta') = 2p \sin \theta' = \frac{2h}{\lambda} \sin \theta' \quad (12)$$

após o espalhamento Compton. A conservação do momento garante que a componente do momento do elétron ao longo da direção x seja o oposto da do fóton.

Logo, a incerteza Δp_x do elétron deve coincidir com a do fóton.

Lembrando que devido ao fenômeno de difração, a luz proveniente de um objeto pontual ao atravessar as aberturas circulares do microscópio deixa de ser puntiforme.

Assim, a precisão com a qual podemos determinar a posição do elétron está relacionada com a **resolução** ou **poder separador** do microscópio. Conforme discutido em aulas anteriores, tal grandeza está relacionada com a largura do pico de difração central pela fórmula de Airy:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{\Delta x}{2} \sin \theta' = 1,22\pi \Rightarrow \Delta x = 1,22 \frac{\lambda}{\sin \theta'} \quad (13)$$

Consequentemente, o fóton emergente após o espalhamento Compton se originou de algum ponto $x \in [-\Delta x/2, \Delta x/2]$. Portanto, podemos concluir que a incerteza na posição do elétron, Δx , é dada por (13).

Finalmente, considerando o produto das incertezas, obtemos:

$$\Delta p_x \Delta x = \frac{2h}{\lambda} \sin \theta' \cdot 1,22 \frac{\lambda}{\sin \theta'} = 2,44 h > \frac{h}{2} \quad (14)$$

em completo acordo com o princípio da incerteza. Adicionalmente, notando que para diminuirmos Δx precisamos usar uma fonte de luz com comprimento de onda λ menores, aumentamos necessariamente o recuo do elétron devido ao efeito Compton, aumentando Δp_x . Por outro lado, para diminuirmos Δp_x precisamos empregar luz com comprimento de onda maior, implicando o aumento de Δx . Portanto, não é possível tornar simultaneamente Δp_x e Δx indiscriminadamente pequenos, pois o procedimento experimental que diminui um necessariamente aumenta o outro.

Finalmente, é importante clarificar que o princípio da incerteza é uma consequência extrema da quantização. No experimento considerado acima foi necessária a presença de ao menos um fóton para determinarmos a localização do elétron. No entanto, mesmo um único fóton carrega momento suficiente para que sua interação com o elétron perturbe o estado do elétron de uma forma que não pode ser prevista ou controlada. Consequentemente, as coordenadas e o momento do elétron não podem ser completamente determinadas por uma medição.

Exercício 3: " Considere uma partícula livre em movimento ao longo do eixo $\hat{O}_x$ para deduzir a relação de incerteza envolvendo a incerteza na energia, ΔE , e a incerteza

no intervalo de tempo necessário para a medição, Δt .

4 - A Equação de Schrödinger

Nas últimas seções, analisamos as evidências experimentais e as consequências do **postulado de de Broglie**, que afirma que o movimento de todas as entidades físicas pode ser descrito pela propagação de uma onda associada. Apesar de prever adequadamente o comprimento de onda associado ao movimento de partículas microscópicas em experimentos de difração, nos quais tal valor é aproximadamente constante, o resultado de de Broglie não é capaz de fornecer o comprimento de ondas em situações nas quais uma força atua sobre o sistema. De fato, se uma partícula está sujeita à ação de alguma força, seu momento linear e, conseqüentemente, o comprimento de onda associado deixarão de ser constantes. Logo, o sistema não poderá mais ser descrito por uma simples onda sinusoidal como fizemos anteriormente. Precisamos, pois, de uma equação diferencial que nos forneça a função de onda $\psi(x, t)$ conforme a força atue sobre o sistema.

Para deduzirmos a equação diferencial que governa o comportamento

das ondas de de Broglie não podemos partir de nenhuma equação clássica, como a 2ª lei de Newton ou as equações de Maxwell, mas sim de resultados genuinamente quânticos, como a dualidade onda-partícula, que relaciona a frequência da onda com a energia da partícula e o comprimento de onda com o momento. Ademais, é essencial enfatizar que a construção feita a seguir não constitui uma demonstração, pois, assim como as leis de Newton, a equação de onda quântica deve ser postulada e validada experimentalmente.

Começamos a nossa construção nossas hipóteses sobre as propriedades que uma boa equação de onda quântica deve satisfazer:

1) Ela deve ser compatível com o **postulado de de Broglie**:

$$\lambda = h/p \quad \text{e} \quad \nu = E/h \quad (15)$$

2) Ela deve ser consistente com a relação:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V, \quad (16)$$

para a energia total de um sistema com massa m , energia cinética $\frac{p^2}{2m}$ e energia potencial V .

3) Ela deve ser compatível com o **princípio da superposição**.

4) Uma onda quântica livre, i.e., uma para a qual a energia potencial é constante,

$$V(x, t) = V_0 \in \mathbb{R}$$

deve ser descrita por uma onda senoidal.

Substituindo as relações de de Broglie da hipótese 1 na relação para energia total, hipótese 2, obtemos:

$$\frac{h^2}{2m\lambda^2} + V(x, t) = h\nu \quad (17)$$

É conveniente reescrever a equação em termos do **número de onda** $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

e da **frequência angular** $\omega = 2\pi\nu$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(x, t) = \hbar\omega \quad (18)$$

em que $\hbar = h/2\pi$.

O **princípio da superposição**, hipótese 3, demanda que, $\psi_1(x, t)$ e $\psi_2(x, t)$ forem soluções da equação de ondas quânticas, então qualquer combinação linear,

$$\psi(x, t) = \alpha_1 \psi_1(x, t) + \alpha_2 \psi_2(x, t), \quad \forall \alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C} \quad (19)$$

também deve ser uma solução. Ora, isso só é possível se a equação diferencial for linear em $\psi(x, t)$, ou seja, contiver apenas derivadas espaço-

temporais de qualquer ordem apenas da primeira potência de $\psi(x,t)$,

$$\sum_{j_0, j_1, j_2, j_3=0}^m \alpha_{j_0 j_1 j_2 j_3} \partial_t^{j_0} \partial_{x_1}^{j_1} \partial_{x_2}^{j_2} \partial_{x_3}^{j_3} \psi(x,t) = 0 \quad (20)$$

em que $\alpha_{j_0 j_1 j_2 j_3} \in \mathbb{C}$ são constantes a serem determinadas. Note, em particular, que a equação de onda quântica **não pode** conter nenhum termo independente de $\psi(x,t)$.

Finalmente, a hipótese 4 demanda que a equação de onda deve admitir soluções senoidais como (8), ou de uma forma mais geral:

$$\psi(x,t) = \alpha_1 \sin(k \cdot x - \omega t) + \alpha_2 \cos(k \cdot x - \omega t) \quad (21)$$

para potenciais constantes $V(x,t) = V_0$. Notando que para tal $\psi(x,t)$:

$$\nabla^2 \psi(x,t) = -k^2 \psi(x,t), \quad (22)$$

$$\partial_t \psi(x,t) = -\omega [\alpha_1 \cos(k \cdot x - \omega t) - \alpha_2 \sin(k \cdot x - \omega t)], \quad (23)$$

e que devemos ter uma equação diferencial linear compatível com (18), concluímos que a equação para as ondas de de Broglie deve conter um termo proporcional à segunda derivada espacial de $\psi(x,t)$ e um termo proporcional à primeira derivada temporal. Além disso, devido à linearidade, o termo envolvendo o potencial $V(x,t)$ só pode ser dado

pelo produto do potencial $V(\mathbf{x}, t)$ com a função de onda $\psi(\mathbf{x}, t)$. Com isso, chegamos ao seguinte Ansatz para a equação de onda:

$$a \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) + V(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t) = b \partial_t \psi(\mathbf{x}, t), \quad (24)$$

em que as constantes $a, b \in \mathbb{C}$ devem ser determinadas impondo que (21)

seja de fato uma solução de (24). Substituindo (22) e (23) em (24) e

coletando os fatores de seno e cosseno, obtemos:

$$\begin{aligned} & [-\alpha_1 a k^2 + \alpha_1 V_0 - b \omega \alpha_2] \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) \\ & + [-\alpha_2 a k^2 + \alpha_2 V_0 + b \omega \alpha_1] \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) = 0. \end{aligned} \quad (25)$$

A validade de (25) $\forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ e $\forall t \in \mathbb{R}$ só pode ser garantida se os coeficientes do seno e cosseno se anularem independentemente. Portanto, chegamos

ao seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} -a k^2 + V_0 = b \omega \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \end{cases} \quad (26a)$$

$$\begin{cases} -a k^2 + V_0 = -b \omega \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \end{cases} \quad (26b)$$

Precisamos então determinar as quatro constantes arbitrárias a, b, α_1, α_2

a partir de somente três equações (18) e (26). Tal tarefa não é, contudo, impossível,

pois a linearidade da equação (24) permite que eliminemos qualquer

fator multiplicativo comum ao seno e cosseno na função de onda (21). Assim,

fatorando a constante α_2 , resta apenas o fator relativo $\gamma = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ entre o seno e o cosseno:

$$\psi(x, t) = \gamma \sin(k \cdot x - \omega t) + \cos(k \cdot x - \omega t). \quad (27)$$

Tal liberdade será sempre utilizada para **normalizar** a função de onda, e com isso permitir a interpretação probabilística. Retornando ao sistema (26), subtraímos a segunda equação da primeira:

$$(26a) - (26b) \Rightarrow \frac{b\omega}{\gamma} + b\omega\gamma = 0 \Rightarrow \gamma^2 = -1 \Rightarrow \gamma = \pm i. \quad (28)$$

Substituindo (28) em (26a), obtemos:

$$-a k^2 + V_0 = \mp i b \omega, \quad (29)$$

que comparada 'a (18) implica:

$$a = -\frac{\hbar^2}{2m}, \quad b = \pm i \hbar. \quad (30)$$

A ambiguidade de sinal na escolha do parâmetro b corresponde à liberdade que temos para orientar o eixo dos tempos. Logo, seguindo a convenção usual, adotamos o sinal positivo. Portanto a equação para as ondas de de Broglie que satisfaz nossas quatro hipóteses assume a seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, t) + V(x, t) \psi(x, t) = i \hbar \partial_t \psi(x, t). \quad (31)$$

É importante enfatizar que a equação (30) foi obtida ao considerarmos o

caso da partícula livre, i.e., $V(x,t) = V_0 \in \mathbb{R}$. Logo, a sua validade para o caso geral não pode ser demonstrada, apenas postulada. Somente ao compararmos as previsões feitas a partir das soluções de onda de (31) com dados experimentais que poderemos aferir a sua precisão como uma descrição da natureza. Em 1926, Erwin Schrödinger foi levado a postular a equação (31), que atualmente leva o seu nome.

Exercício 4: "Demonstre a linearidade da equação de Schrödinger."

5 - Interpretação Física da Função de Onda

Uma consequência importante da análise feita na última seção é que a função de onda que descreve o movimento de uma partícula livre é dada por:

$$\psi(x,t) = \cos(k \cdot x - \omega t) + i \sin(k \cdot x - \omega t) = e^{i(k \cdot x - \omega t)} \quad (32)$$

Claramente, se o sistema físico mais simples que pode existir já demanda uma descrição matemática em termos de funções complexas, devemos esperar que, de modo geral, todos os sistemas físicos sejam descritos por funções de onda:

$$\Psi : D \subseteq \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}. \quad (33)$$

Antes de prosseguirmos é essencial contrastar a função de onda (32) com a descrição das ondas eletromagnéticas monocromáticas que empregamos anteriormente. A saber,

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \text{Re}[\mathbf{E}(\mathbf{x})e^{-i\omega t}] \quad \text{e} \quad \mathbf{B}(\mathbf{x}, t) = \text{Re}[\mathbf{B}(\mathbf{x})e^{-i\omega t}], \quad (34)$$

em que utilizamos a exponencial complexa apenas como um artifício matemático para simplificar as manipulações algébricas, devendo, sempre, ao final de tais manipulações tomar a sua parte real. Em contraponto, a descrição de sistemas quânticos é feita inerentemente por quantidades complexas.

Por outro lado, as quantidades experimentalmente medíveis como energia, momento e posição são reais, assim como as probabilidades de detectarmos seus dados valores. Assim, se esperamos que a função de onda caracterize completamente um estado do sistema dentro das limitações impostas pelo princípio da incerteza, precisamos encontrar alguma forma de extrair essa informação da função de onda. A conexão entre as propriedades da função de onda $\Psi(\mathbf{x}, t)$ e o comportamento da partícula associada é dada pela **densidade de probabilidade** $P(\mathbf{x}, t)$ que determina a probabilidade por unidade de volume de se encontrar a partícula nas

vizinhanças do ponto $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ no instante $t \in \mathbb{R}$. De acordo com o postulado introduzido por Max Born em 1926 que enunciaremos a seguir, a densidade de probabilidade é determinada pelo módulo quadrado da função de onda:

$$P(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \bar{\psi}(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t). \quad (35)$$

Postulado de Born: "Se, em um dado instante de tempo $t \in \mathbb{R}$ uma medição é feita para localizar a partícula descrita pela função de onda $\psi(\mathbf{x}, t)$, então a probabilidade de detectarmos a partícula entre os valores das coordenadas x e $x+dx$, y e $y+dy$, z e $z+dz$ é $P(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2$."

O conteúdo físico do postulado de Born pode ser entendido da seguinte forma. Se o movimento da partícula deve ser governado pela propagação da onda de de Broglie associada, então essas duas entidades precisam estar correlacionadas espacialmente. Em outras palavras, a partícula deve estar localizada preferencialmente nas vizinhanças de pontos onde a amplitude da função de onda é apreciável. Consequentemente, $P(\mathbf{x}, t)$ deve ser proporcional a $\psi(\mathbf{x}, t)$. Além disso, como $P(\mathbf{x}, t)$ é sempre real e não-negativa e

sabemos pelo argumento de Einstein que a densidade de probabilidade de detectarmos um fóton é proporcional à norma quadrática da amplitude da onda eletromagnética, somos naturalmente conduzidos ao postulado de Born.

Descrevemos então completamente o estado de um sistema pela função de onda $\psi(x,t)$, que por satisfazer a equação de Schrödinger pode ser univocamente determinada em qualquer instante de tempo $t > t_0$ desde que saibamos sua forma em t_0 . Consequentemente, a evolução temporal na mecânica quântica é rigorosamente **determinística**. Contudo, como significado físico é atribuído somente ao módulo quadrático da função de onda $|\psi(x,t)|^2$, que define $\psi(x,t)$ apenas parcialmente. Lembre-se que

$$\begin{aligned}\psi \in \mathbb{C} &\Rightarrow \exists \psi_r, \psi_c \in \mathbb{R} \mid \psi = \psi_r + i\psi_c \\ &\Rightarrow |\psi|^2 = \psi_r^2 + \psi_c^2.\end{aligned}$$

Portanto, mesmo que saibamos $|\psi(x,t)|^2$ com precisão, não somos capazes de determinar $\psi(x,t)$, apenas a soma dos quadrados de suas partes real e imaginária. Assim, o estado inicial não pode ser, em geral, determinado completamente, de modo que apenas as probabilidades relativas dos possíveis estados futuros podem ser previstas.

Conforme comentamos anteriormente, a linearidade da equação de Schrödinger leva a uma arbitrariedade na amplitude da função de onda. Assim, para deixar manifesta a interpretação da quantidade $|\psi(x,t)|^2$ como uma **densidade de probabilidade**, é conveniente **normalizar** a função de onda exigindo que a probabilidade de se observar a partícula em qualquer ponto do sistema seja um. De uma forma mais concisa, se a partícula é descrita pela função de onda $\psi : D \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$, $D \subseteq \mathbb{R}^3$ a **condição de normalização** corresponde a:

$$\int_D d^3x |\psi(x,t)|^2 = 1. \quad (36)$$

6- Valores Esperados

Na última seção, aprendemos que a função de onda descreve completamente um sistema físico ao determinar uma densidade de probabilidade. Nesta seção, aprenderemos como extrair da função de onda as informações relevantes sobre as quantidades observáveis, como energia, momento e posição.

Considere então uma partícula descrita pela função de onda $\psi(x,t)$.

Qualquer tentativa experimental para determinar se tal partícula está localizada no paralelepípedo de arestas definidas por x e $x+dx$, y e $y+dy$, z e $z+dz$

deve ter uma probabilidade finita de detectar tal partícula, conquanto a função de onda não se anule em tal domínio. Dessa forma, apesar de ser impossível determinar exatamente a posição $\mathbf{x} \in D \subseteq \mathbb{R}^3$ onde tal partícula se encontra, somos capazes de especificar sua posição média através da realização de várias medições idênticas e independentes. Dessa forma, **valor médio** da posição $\mathbf{x} \in D \subseteq \mathbb{R}^3$ de uma partícula deve ser obtido ao fazer a soma sobre todas as posições possíveis ponderadas pela probabilidade de observá-la em tal posição, dividida pela probabilidade total. Mais concretamente,

$$\langle \mathbf{x} \rangle = \frac{\int_D d^3\mathbf{x} P(\mathbf{x}, t) \mathbf{x}}{\int_D d^3\mathbf{x} P(\mathbf{x}, t)} = \int_D d^3\mathbf{x} \bar{\Psi}(\mathbf{x}, t) \mathbf{x} \Psi(\mathbf{x}, t), \quad (37)$$

em que usamos o fato de que a função de onda deve ser normalizada e ordenamos o integrando remanescente da forma indicada por motivos que ficarão claros posteriormente. O valor médio $\langle \mathbf{x} \rangle$ como definido por (37) também é usualmente denominado **valor esperado** da posição.

Claramente, o mesmo argumento pode ser empregado para calcularmos os **valores médios** ou **esperados** dos demais observáveis que podem ser escritos em termos de função da posição. Assim, se $f: D \subseteq \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ é alguma função

da posição, temos que o seu valor médio pode ser obtido avaliando a integral :

$$\langle f \rangle = \int_D d^3x \bar{\Psi}(x,t) f(x) \Psi(x,t). \quad (38)$$

Em particular, para um tempo $t \in \mathbb{R}$ fixo, podemos empregar (38) para avaliar o valor esperado da energia potencial $V(x,t)$, i.e.,

$$\langle V(x,t) \rangle = \int_D d^3x \bar{\Psi}(x,t) V(x,t) \Psi(x,t). \quad (39)$$

A expressão (38) pode então ser generalizada para demais observáveis f mesmo que não seja possível expressá-los como função da posição. Um exemplo extremamente relevante desse caso surge quando desejamos avaliar o valor esperado do momento de uma partícula,

$$\langle p \rangle = \int_D d^3x \bar{\Psi}(x,t) p \Psi(x,t). \quad (40)$$

O princípio da incerteza, ao proibir uma determinação exata e simultânea do momento e da posição de uma partícula, impede que sejamos capazes de expressar o momento como uma função da posição. Uma sugestão de como devemos proceder para calcular a integral (40) pode ser obtida do argumento heurístico que usamos para deduzir a equação de Schrödinger. De fato, comparando nosso ponto de partida, a expressão para a energia total em termos da energia cinética e potencial

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x,t)$$

com o operador diferencial associado à equação de Schrödinger :

$$i\hbar \partial_t = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla)^2 + V(x,t) \mathbb{I} \quad (41)$$

seremos levados a associar o momento com o operador diferencial

$$p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \nabla \quad (42)$$

e a energia com :

$$E \rightarrow \hat{H} = i\hbar \partial_t \quad (43)$$

Nas equações (42) e (43) usamos o símbolo $\hat{}$ para indicar que as respectivas quantidades deixaram de ser simples funções para se tornarem operadores lineares que atuam sobre algum subespaço adequado das funções duplamente diferenciáveis de quadrado integrável. Portanto,

$$\langle p \rangle = \int_D d^3x \, \psi^*(x,t) (-i\hbar \nabla) \psi(x,t). \quad (44)$$

É a natureza operatorial dos observáveis quânticos que justifica o ordenamento do integrando dos valores esperados. De uma maneira mais precisa, o próprio observável posição também deve ser tratado como um operador :

$$x \rightarrow \hat{x} = x \mathbb{I}. \quad (45)$$

Contudo, sob o ponto de vista adotado nestas notas de aula, correspondendo à descrição das posições, a ação do operador posição consiste apenas em multiplicar

a função de onda por Ψ . Uma discussão mais detalhada dessas sutilezas matemáticas está fora do escopo de um curso de física moderna, sendo o seu devido tratamento relegado a um curso de mecânica quântica.

7 - Poço Quadrado Unidimensional Infinito

Nesta seção vamos considerar o problema mais simples envolvendo um sistema localizado. Uma partícula de massa m encontra-se dentro de um poço potencial quadrado infinito de dimensão a , movendo-se livremente ao longo do eixo $\hat{O}_x$ entre os pontos $x = -a/2$ e $x = a/2$, onde estão localizadas as paredes impenetráveis do poço. Como as paredes são impenetráveis, a probabilidade da partícula estar fora do intervalo $(-a/2, a/2)$ é nula, de forma que a função de onda $\Psi(x, t)$ deve se anular para qualquer $x \in \mathbb{R} \setminus (-a/2, a/2)$. Nosso problema, então, consiste em encontrar as soluções para a versão unidimensional da equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \Psi(x, t) + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \partial_t \Psi(x, t) \quad (46)$$

com o potencial dado por

$$V(x, t) = 0, \quad \forall x \in (-a/2, a/2) \quad (47a)$$

$$V(x) \xrightarrow{x \rightarrow p} \infty, \forall p \in \mathbb{R} \setminus (-a/2, a/2). \quad (47b)$$

Antes de efetivamente substituirmos o potencial (47) e definirmos adequadamente o domínio das funções de onda $\psi: D \subseteq \mathbb{R}^4 \rightarrow \mathbb{C}$, empregamos o **método de separação de variáveis** para reduzir a equação diferencial parcial (46) a um sistema de equações diferenciais ordinárias. Notamos, entretanto, que tal procedimento só é possível, de uma maneira geral, se não existir nenhum termo que misture as variáveis em todos os sistemas de coordenadas. Claramente, o único termo que pode misturar x com t em (46) é o potencial $V(x, t)$. Logo, para todos os sistemas nos quais o potencial for independente do tempo, como (47), devemos ser capazes de empregar o método de separação de variáveis. Dessa forma, introduzimos:

$$\psi(x, t) = \psi(x) \varphi(t), \quad (48)$$

que substituímos em (46):

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 [\psi(x) \varphi(t)] + V(x) \psi(x) \varphi(t) = i\hbar \partial_t [\psi(x) \varphi(t)] \\ \Rightarrow & -\frac{\hbar^2}{2m} \varphi(t) \partial_x^2 \psi(x) + V(x) \psi(x) \varphi(t) = i\hbar \psi(x) \partial_t \varphi(t) \\ \Rightarrow & \varphi(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi(x) + V(x) \psi(x) \right] = \psi(x) [i\hbar \partial_t \varphi(t)] \\ \Rightarrow & \frac{1}{\psi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi(x) + V(x) \psi(x) \right] = \frac{i\hbar}{\varphi(t)} \partial_t \varphi(t) \end{aligned} \quad (49)$$

Como o lado esquerdo de (49) é independente de t e o lado direito, de x , a igualdade (49) demanda que ambos os lados sejam iguais a uma constante $C \in \mathbb{C}$. Consequentemente, a equação (49) é equivalente ao seguinte sistema:

$$\partial_t \psi(t) = -\frac{i}{\hbar} C \psi(t) \quad (50)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi(x) + V(x) \psi(x) = C \psi(x). \quad (51)$$

A solução de geral de (50) é

$$\psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} C t} \quad (52)$$

A adimensionalidade do argumento da exponencial requer que:

$$\left[\frac{C}{\hbar} t \right] = 1 \Rightarrow [C] = \left[\frac{\hbar}{t} \right] = [h\nu] = [E]. \quad (53)$$

Esse fato em conjunto com a constatação anterior de que o operador energia é $\hat{H} = i\hbar \partial_t$ indicam que a constante de separação de variáveis C representa a energia do sistema. Por isso, escreveremos $C = E$ doravante.

Com isso resta resolver a equação diferencial ordinária:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (54)$$

para encontrarmos a função de onda:

$$\psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad (55)$$

que descreve completamente a dinâmica do sistema. A equação (54) é conhecida

como equação de Schrödinger independente do tempo. A equação (54) constitui um problema de autovalores, que permite determinar o espectro de energia do sistema, ou seja o conjunto de autovalores $\sigma = \{E_n, n \in I\}$, em que I denota um conjunto arbitrário de índices, e suas respectivas autofunções $\psi_n(x)$, que correspondem aos estados estacionários permitidos.

Resolvamos então a equação de Schrödinger independente do tempo para o poço quadrado unidimensional infinito. Para tanto precisamos substituir a expressão do potencial (47) em (54) :

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \psi(x) = E \psi(x), & x \in \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \end{cases} \quad (56a)$$

$$\begin{cases} \psi(x) = 0, & x \in \mathbb{R} \setminus \left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right) \end{cases} \quad (56b)$$

e especificar o domínio de definição de $\psi(x)$:

$$\psi : D \subseteq \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}, \quad D = \left\{ x \in \left[-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right] \mid \psi \in C^2\left(\left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)\right), \psi\left(-\frac{a}{2}\right) = \psi\left(\frac{a}{2}\right) = 0 \right\}.$$

Introduzindo a quantidade $k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$, a equação (56a) se torna :

$$\partial_x^2 \psi(x) + k^2 \psi(x) = 0, \quad (57)$$

cuja solução geral é da forma :

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (58)$$

em que $A, B \in \mathbb{C}$ são constantes a serem determinadas pelas condições de contorno.

Introduzindo a notação:

$$z = e^{\frac{ika}{2}} \quad \text{e} \quad \bar{z} = e^{-\frac{ika}{2}}$$

temos que:

$$\begin{cases} \psi\left(\frac{a}{2}\right) = 0 \Rightarrow zA + \bar{z}B = 0 \\ \psi\left(-\frac{a}{2}\right) = 0 \Rightarrow \bar{z}A + zB = 0 \end{cases} \quad (59)$$

Para que o sistema linear homogêneo (59) tenha uma solução não-trivial para as incógnitas A e B , precisamos que:

$$\det \begin{pmatrix} z & \bar{z} \\ \bar{z} & z \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow z^2 - \bar{z}^2 = 0 \Rightarrow e^{ika} - e^{-ika} = 0$$

$$\Rightarrow 2 \sin(ka) = 0$$

o que só é possível se $k = \frac{n\pi}{a}$ com $n \in \mathbb{Z}$. Note, contudo, que precisamos excluir a solução correspondente a $n=0$, pois nesse caso:

$$\psi(x) = A + B,$$

e as condições de contorno demandariam que $\psi(x) = 0$, a solução trivial. Com isso, nossas soluções não-triviais são parametrizadas por

$$k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n \in \mathbb{Z}^* \quad (60)$$

Logo,

$$z = e^{\frac{i\pi}{2}n} \quad (61)$$

De forma que, para n par, $z = \pm 1 = \bar{z}$ e as (59) demandam que

$$A + B = 0 \Rightarrow A = -B \Rightarrow \psi_n(x) = A (e^{ik_n x} - e^{-ik_n x}) \quad (62a)$$

Já para n ímpar, $z = \pm i = -\bar{z}$, e das (59) temos que:

$$A - B = 0 \Rightarrow A = B \Rightarrow \psi_n(x) = A (e^{ik_n x} + e^{-ik_n x}) \quad (62b)$$

Portanto, as autofunções de (56) são:

$$\begin{cases} \psi_{2n+1}(x) = N_{2n+1} \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \\ \psi_{2n}(x) = N_{2n} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \end{cases}, \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (63)$$

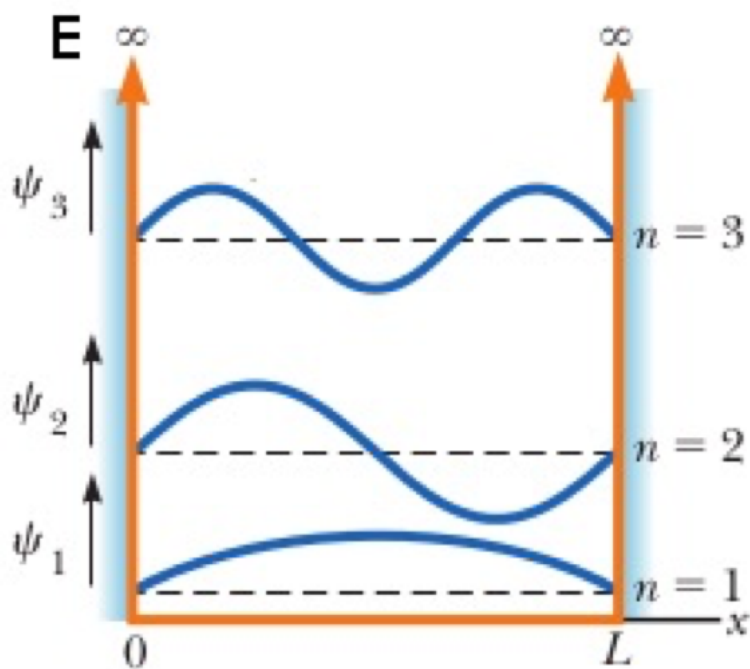
em que N_{2n} e N_{2n+1} denotam constantes de normalização e eliminamos os valores negativos de n pois eles não correspondem a autofunções linearmente independentes.

Finalmente, o espectro de energias pode ser determinado a partir de (60):

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2, \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (64)$$

Para concluir a nossa análise da partícula confinada em um potencial quadrado unidimensional, exploremos algumas propriedades da solução dada por (55), (63) e (64).

(1) Espectro discreto: A energia da partícula só pode assumir os valores discretos indexados pelo número quântico n de acordo com a equação (64). Dizemos, pois, que a energia é **quantizada**.



Na figura ao lado exibimos o comportamento das três primeiras autofunções. Note que, de acordo com (63) há apenas uma autofunção associada a cada autovalor E_n . Dizemos nesse caso que os níveis de energia são **não-**

degenerados. Espectros discretos são característicos de sistemas confinados.

(2) Energia de Ponto Zero: Uma outra consequência importante da expressão (64) é que a energia do estado fundamental

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} > 0.$$

De forma que uma partícula presa a um poço potencial não pode ter energia nula. Tal energia, conhecido como **energia de ponto zero** é uma consequência imediata do **princípio da incerteza**. De fato, por estar presa no poço de potencial, a incerteza na posição da partícula é no máximo a largura desse poço, i.e., $\Delta x \leq a$. Logo, a incerteza

no momento é $\Delta p \geq \hbar/2a$, que corresponde a uma energia cinética mínima da ordem de:

$$E \simeq \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{8ma^2}.$$

A energia de ponto zero é responsável por diversos fenômenos quânticos peculiares observados a baixas temperaturas. Um exemplo notável é que He líquido não solidifica a baixas temperaturas a menos que altas pressões sejam aplicadas.

Exemplo 2: "Avalie os valores esperados das grandezas: $\hat{x}$, $\hat{p}$, $\hat{x}^2$ e $\hat{p}^2$ para o estado fundamental de uma partícula confinada em um poço potencial quadrado infinito de largura a ."

Solução: "Das considerações anteriores sabemos que o estado fundamental é descrito pela seguinte função de onda:

$$\psi(x, t) = N_1 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t}, \quad E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}.$$

De forma que:

$$\begin{aligned} \textcircled{*} \quad \langle x \rangle &= \int_D dx \bar{\psi}(x, t) \hat{x} \psi(x, t) \\ &= \int_{-a/2}^{a/2} dx N_1 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) e^{+\frac{i}{\hbar} E_1 t} \times N_1 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle x \rangle = N_1^2 \int_{-a/2}^{a/2} dx \, x \cos^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right) = 0,$$

ou seja, em média a partícula está localizada no centro do poço.

$$\begin{aligned} \otimes \quad \langle p \rangle &= \int_D dx \, \bar{\Psi}(x,t) (-i\hbar \partial_x) \Psi(x,t) \\ &= i\hbar \frac{\pi}{a} N_1^2 \int_{-a/2}^{a/2} dx \, \cos \left(\frac{\pi x}{a} \right) \sin \left(\frac{\pi x}{a} \right) = 0. \end{aligned}$$

Um valor médio do momento nulo não significa que a partícula esteja parada, apenas que ela fica ricocheteando nas paredes do poço.

$$\begin{aligned} \otimes \quad \langle x^2 \rangle &= \int_D dx \, \bar{\Psi}(x,t) \hat{x}^2 \Psi(x,t) \\ &= N_1^2 \int_{-a/2}^{a/2} dx \, x^2 \cos^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right) = N_1^2 \frac{a^3}{4\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right). \end{aligned}$$

Consequentemente, para determinarmos $\langle x^2 \rangle$ precisamos normalizar a função de onda, i.e.,

$$\int_D dx \, \bar{\Psi}(x,t) \Psi(x,t) = 1 \Rightarrow N_1^2 \int_{-a/2}^{a/2} dx \, \cos^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right) = 1$$

$$\Rightarrow 2N_1^2 \frac{a}{\pi} \frac{\pi}{4} = 1 \Rightarrow N_1 = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Com isso,

$$\langle x^2 \rangle = \frac{a^2}{2\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) \simeq 0,033 a^2$$

Notando que a quantidade

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

fornece uma medida das flutuações da posição da partícula, podemos

calcular a incerteza atrelada a uma medição da posição da partícula,

$$\Delta x \simeq 0,18 a.$$

$$\begin{aligned} \otimes \langle p^2 \rangle &= \int_D dx \bar{\Psi}(x,t) (-i\hbar \partial_x)^2 \Psi(x,t) \\ &= -\hbar^2 \int_D dx \bar{\Psi}(x,t) \partial_x^2 \Psi(x,t) \\ &= \hbar^2 \frac{\pi^2}{a^2} \int_D dx \bar{\Psi}(x,t) \Psi(x,t) \\ &= \hbar^2 \frac{\pi^2}{a^2}. \end{aligned}$$

Consequentemente, a incerteza no momento é:

$$\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \hbar \pi / a.$$

Portanto,

$$\Delta x \Delta p \simeq 0,18 a \cdot \hbar \pi / a \simeq 0,57 \hbar > \hbar/2$$

em conformidade com o princípio da incerteza. "