A Equação de Schrödinger e a função de onda

Prof. Luiz T. F. Eleno

Departamento de Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena
Universidade de São Paulo

EEL-USP

2019

Plano de aule

1. A equação de Schrödinger
   - Clássico $\times$ Quântico
   - A equação de Schrödinger
   - Lembrete: Números complexos

2. Interpretação estatística da função de onda
   - Normalização da equação de onda

3. Distribuição de probabilidades, valores esperados e operadores
   - Valor esperado da posição
   - Valor esperado da velocidade v
   - Lembrete: Integração por partes
   - Valor esperado do momento linear p e operadores
   - Valor esperado de operadores
   - Valor esperado do potencial e do hamiltoniano

4. Princípio da incerteza
   - Variância e desvio padrão
   - Princípio da Incerteza

Plano de aula

Na Física Clássica

- Na Dinâmica Clássica (não-relativística), as **Leis de Newton** comandam a **evolução temporal:**

$$\frac{dp}{dt} = F$$

$$p = m\dot{x} \Rightarrow \ddot{x} = \frac{F}{m}$$

- ou a equação de Lagrange ($L = T - V$):

$$\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) = 0$$

- ou as equações de Hamilton ($H = T + V$):

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}, \qquad \frac{dx}{dt} = +\frac{\partial H}{\partial p}$$

- **Mas não na Mecânica Quântica!!**
  - (mas veremos que existem muitos pontos em comum com a representação hamiltoniana da Mecânica Clássica)

A equação de Schrödinger

- Na mecânica quântica, procuramos por uma **função de onda** que satisfaça a **Equação de Schrödinger**
- A Equação de Schrödinger unidimensional para **uma partícula** é

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}(x,t) + V(x)\,\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}(x,t)}$$

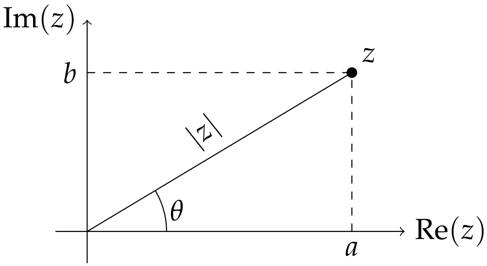
- x é a posição, t é o tempo
- m é a massa da partícula
- $V(x)$ é a **função energia potencial** sentida pela partícula
  - é comum chamar $V(x)$ simplesmente de **potencial**
- $\hbar$ é uma constante:

$$\boxed{\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}0545718 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}}$$

  - h é a **constante de Planck:** $\boxed{h = 6{,}62607004 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}}$
- $\Psi(x,t)$ é a chamada **função de onda**
  - $\Psi(x,t)$ em geral é um **número complexo**

Lembrete: números complexos

- **Número complexo** z: $\boxed{z = a + bi}$
  - a e b são números reais
- a é a **parte real:** $\mathrm{Re}(z) = a$
- b é a **parte imaginária:** $\mathrm{Im}(z) = b$
- i é a **unidade imaginária:** $i = \sqrt{-1}$
  - veja que $\boxed{i^2 = -1}$
- Diagrama de Argand:



- O **módulo** de z é $|z| = \sqrt{a^2 + b^2}$
- θ é o **argumento** de z
- $|z|$ **e** θ **são sempre reais, com** $|z| > 0$

- Veja que $z = |z|\,(\cos\theta + i\,\mathrm{sen}\,\theta)$
- **Equação de Euler:** para θ real,
  $\boxed{e^{i\theta} = \cos\theta + i\,\mathrm{sen}\,\theta}$
  - em particular, $e^{i\pi} = -1$
- Então é possível escrever: $\boxed{z = |z|\,e^{i\theta}}$
- O **conjugado complexo** de z é $\boxed{z^* = a - bi}$
  - se z é real $\Rightarrow z^* = z$
- pode-se também escrever $\boxed{z^* = |z|\,e^{-i\theta}}$
  - (pois o argumento de z^* é $-\theta$)
- Repare que $z^*\,z = |z|e^{i\theta}\,|z|e^{-i\theta} \Rightarrow \boxed{z^*\,z = |z|^2}$
  - $\Rightarrow z^* z$ é sempre real e positivo
- para achar z^*, basta trocar i por $-i$
  - exemplo:

$$\left(\frac{5e^{3i}}{\cos(\pi/3) - 4i}\right)^* = \frac{5e^{-3i}}{\cos(\pi/3) + 4i}$$

Lembrete: números complexos

Outras relações úteis

- $z + z^* = 2\,\mathrm{Re}(z)$ é sempre real
- $z - z^* = 2i\,\mathrm{Im}(z)$ é sempre imaginário
- Repare que, como

$$\boxed{e^{i\theta} = \cos\theta + i\,\mathrm{sen}\,\theta}$$

$$\boxed{e^{-i\theta} = \cos\theta - i\,\mathrm{sen}\,\theta},$$

segue que

$$e^{i\theta} + e^{-i\theta} = 2\cos\theta$$

$$e^{i\theta} - e^{-i\theta} = 2i\,\mathrm{sen}\,\theta$$

- ou seja,

$$\boxed{\cos\theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}}$$

$$\boxed{\mathrm{sen}\,\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2\,i}}$$

- Em **frações complexas** do tipo

$$z = \frac{z_1}{z_2}$$

podemos sempre tornar o denominador real fazendo

$$z = \frac{z_1}{z_2} \cdot \frac{z_2^*}{z_2^*}$$

ou seja,

$$z = \frac{z_1 z_2^*}{z_2 z_2^*}$$

em que $z_2 z_2^* = |z_2|^2$ é real.

- Exemplo:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i} \cdot \frac{-i}{-i} = \frac{-i}{-i^2} = \frac{-i}{1} = -i$$

vale a pena memorizar a relação $\boxed{\frac{1}{i} = -i}$

Plano de aula

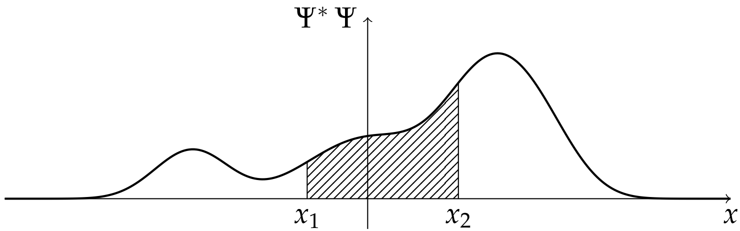
Interpretação estatística da função de onda

- A função de onda define uma **distribuição de probabilidades, tal que**

$$\Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx$$

é a probabilidade de encontrar a partícula no intervalo $[x, x+dx]$ no instante t

  - $\Psi^*(x,t)$ é o complexo conjugado de $\Psi(x,t)$
    - repare que $\Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t) = |\Psi(x,t)|^2$ é real e positivo



- a probabilidade de encontrar a partícula em $x_1 \leq x \leq x_2$ no instante t é

$$\boxed{P_{12}(t) = \int_{x_1}^{x_2} \Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx}$$

  - $P_{12}(t)$ não depende de x, apenas de t

- veja que $\Psi(x \to \pm\infty, t) \to 0$, para que Ψ seja **quadrado-normalizável**:

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx = 1}$$

  - ou seja, a partícula **tem que estar** em algum lugar!
  - mas, diferentemente da Física Clássica, **não sabemos exatamente onde ela se encontra!!!**

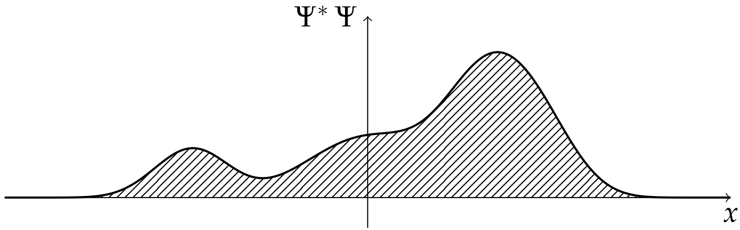
Interpretação estatística da função de onda

- A função de onda define uma **distribuição de probabilidades, tal que**

$$\Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx$$

é a probabilidade de encontrar a partícula no intervalo $[x, x+dx]$ no instante t

  - $\Psi^*(x,t)$ é o complexo conjugado de $\Psi(x,t)$
    - repare que $\Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t) = |\Psi(x,t)|^2$ é real e positivo



- a probabilidade de encontrar a partícula em $x_1 \leq x \leq x_2$ no instante t é

$$\boxed{P_{12}(t) = \int_{x_1}^{x_2} \Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx}$$

  - $P_{12}(t)$ não depende de x, apenas de t

- veja que $\Psi(x \to \pm\infty, t) \to 0$, para que Ψ seja **quadrado-normalizável**:

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx = 1}$$

  - ou seja, a partícula **tem que estar** em algum lugar!
  - mas, diferentemente da Física Clássica, **não sabemos exatamente onde ela se encontra!!!**

Normalização e equação de Schrödinger

- Veja que, se a função $\Psi(x,t)$ é solução da equação de Schrödinger

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

a função

$$\Psi_A(x,t) = A\Psi(x,t)\,,$$

com A qualquer constante complexa, também é solução.

- Portanto, é preciso encontrar A tal que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A^*\Psi^*(x,t)\,A\Psi(x,t)\,dx = 1$$

- ou seja:

$$A^*A = |A|^2 = \left[\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx\right]^{-1}$$

  - como apenas o módulo de A interessa, posso escolher A real e positivo
    - em princípio poderia também escolher A real e negativo, ou até mesmo complexo
    - A complexo introduz apenas uma *fase* $e^{i\theta_A}$, em $A = |A|e^{i\theta_A}$, sem significado físico.
    - se A é real e positivo, $\theta_A = 0$ (ou um múltiplo inteiro de 2π)

Exercícios

Exercícios

1. No instante $t = 0$ uma partícula é representada pela função de onda

$$\Psi(x,0) = \begin{cases} A\frac{x}{a}, & 0 \leq x \leq a \\ A\frac{b-x}{b-a}, & a \leq x \leq b \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases}$$

   sendo A, a e b constantes reais.

   (a) Normalize Ψ, isto é, escreva A em termos de a e b.
   (b) Esboce $\Psi(x,0)$ como função de x.
   (c) Onde é mais provável achar a partícula em $t = 0$?
   (d) Qual é a probabilidade de encontrar a partícula à esquerda de a? Verifique o resultado nos casos limites $b = a$ e $b = 2a$.
   (e) Qual é o valor esperado de x?

2. Considere a função de onda

$$\Psi(x,t) = Ae^{-\lambda|x|}e^{-i\omega t}$$

   sendo A, λ e ω constantes reais.

   (a) Normalize Ψ.
   (b) Determine os valores esperados de x e de x^2.
   (c) Encontre o desvio padrão de x. Esboce o gráfico de $|\Psi|^2$ em função de x e marque os pontos $x \pm \sigma_x$, para uma ideia do "espalhamento" de x. Qual é a probabilidade de encontrar a partícula fora desse intervalo?

Invariância temporal da condição de normalização

- De acordo com a interpretação estatística da mecânica quântica, a função de onda precisa estar sempre normalizada.
- Portanto, a normalização da função de onda,

$$P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx = 1\,,$$

  precisa valer em qualquer instante t.
- Ou seja, é preciso que

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx\right) = 0$$

  em qualquer instante t.
- **Vamos demonstrar esse resultado**

Invariância temporal da condição de normalização

- Como

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx\right)$$

- então

$$\frac{dP}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t}\left[\Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\right]\,dx$$

  - veja que, dentro da integral, a derivada é parcial, pois Ψ e Ψ^* dependem de x e t, ao passo que a integral depende apenas de t

- Vamos simplificar um pouco a notação:

$$\frac{dP}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^*\,\Psi\right)\,dx$$

  - subentende-se que a integral vai de $-\infty$ a $+\infty$ e Ψ, Ψ^* são funções de x e t.

- usando a regra da cadeia:

$$\frac{dP}{dt} = \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\Psi + \Psi^*\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right)\,dx$$

Determinação das derivadas temporais

usando a equação de Schrödinger

- Em notação simplificada, a equação de Schrödinger é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V\,\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

  lembrando que o potencial V é uma função real de x
- isolando a derivada temporal de Ψ:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2mi}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{1}{i\hbar}V\Psi$$

- usando $1/i = -i$:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} - \frac{i}{\hbar}V\Psi$$

- seu complexo conjugado então é

$$\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar}V^*\Psi^*$$

  - como V é real, resulta que $V^* = V$

- Substituindo as derivadas temporais na equação

$$\frac{dP}{dt} = \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) dx$$

obtemos

$$\frac{dP}{dt} = \int \left(-\frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi + \cancel{\frac{i}{\hbar} V \Psi \Psi^*} + \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \Psi^* - \cancel{\frac{i}{\hbar} V \Psi \Psi^*} \right) dx$$

ou

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{i\hbar}{2m} \int \left(\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi - \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) dx$$

- Você pode verificar que

$$\boxed{\frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi - \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)}$$

- Então

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{i\hbar}{2m} \int \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) dx$$

ou seja,

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{i\hbar}{2m} \left[\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right]_{-\infty}^{+\infty}$$

Invariância temporal da condição de normalização

- Para terminar o cálculo de

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{i\hbar}{2m}\left[\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\Psi - \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right]_{-\infty}^{+\infty}$$

  precisamos saber o valor de Ψ em $x \to \pm\infty$
- Aqui entra a condição de normalização: como vimos, se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 1$$

  é preciso que

$$\Psi(x \to \pm\infty) \to 0$$

  caso contrário, Ψ não seria **quadrado-normalizável**
- Com isso, demonstramos que

$$\frac{dP}{dt} = 0$$

■

Plano de aula

Valores esperados

- Já que $\Psi^*\Psi$ é uma **distribuição de probabilidades,** podemos calcular propriedades estatísticas como média, mediana, variância, desvio padrão, etc.
  - em mecânica quântica, a média é chamada de **valor esperado**
- O valor esperado de qualquer função $Q(x,t)$ **no instante** t é

$$\langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} Q(x,t)\, \Psi^*(x,t)\, \Psi(x,t)\, dx$$

  - repare que $\langle Q \rangle$ é uma função de t
- em notação simplificada, podemos escrever

$$\langle Q \rangle = \int Q\, \Psi^* \Psi\, dx$$

- É melhor já se acostumar a escrever de forma ligeiramente diferente:

$$\boxed{\langle Q \rangle = \int \Psi^*\, Q\, \Psi\, dx}$$

  - o motivo ficará claro em breve!

Valor esperado da posição x

- o valor esperado para x é

$$\boxed{\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\, x\, \Psi(x,t)\, dx}$$

ou, em notação simplificada:

$$\boxed{\langle x \rangle = \int \Psi^*\, x\, \Psi\, dx}$$

- Com base na Física Clássica, Paul Ehrenfest postulou que o valor esperado da velocidade v é

$$\boxed{\langle v \rangle = \frac{d\,\langle x \rangle}{dt}}$$

e o valor esperado para o momento p é

$$\boxed{\langle p \rangle = m\,\langle v \rangle = m\frac{d\,\langle x \rangle}{dt}}$$

- Precisamos, então, calcular $d\,\langle x \rangle\,/dt$ para determinar $\langle v \rangle$ e $\langle p \rangle$

Valor esperado da velocidade v

- o valor esperado da posição é

$$\langle x \rangle = \int \Psi^* \, x \, \Psi \, dx$$

- então o valor esperado da velocidade é

$$\langle v \rangle = \frac{d\,\langle x \rangle}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\int \Psi^* \, x \, \Psi \, dx\right)$$

- a derivada passa para dentro da integral como derivada parcial:

$$\langle v \rangle = \int \frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^* \, x \, \Psi\right) \, dx$$

- Como x e t são variáveis independentes:

$$\langle v \rangle = \int x \frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^* \, \Psi\right) \, dx$$

- já calculamos a derivada dentro da integral:

$$\langle v \rangle = -\frac{i\hbar}{2m} \int x \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x}\Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) \, dx$$

que pode ser simplificada por **integração por partes**

Lembrete: integração por partes

- Considere duas funções, $f(x)$ e $g(x)$.
- Do cálculo diferencial, a regra da cadeia diz que

$$d(fg) = fdg + gdf$$

  e portanto

$$fdg = -gdf + d(fg)$$

- portanto, no cálculo da integral $\int fdg$,

$$\int_a^b fdg = -\int_a^b gdf + \int_a^b d(fg)$$

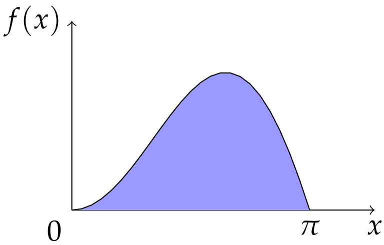
  ou seja,

$$\boxed{\int_a^b fdg = -\int_a^b gdf + [fg]_a^b}$$

Exemplo de aplicação

- Calcule a integral

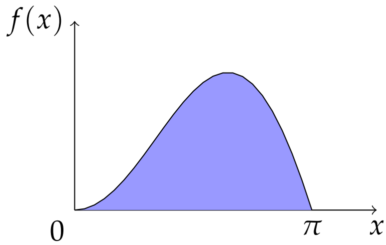
$$I = \int_0^\pi x \,\mathrm{sen}\, x \, dx$$



Exemplo de aplicação

- Calcule a integral

$$I = \int_0^\pi x \operatorname{sen} x \, dx$$



- *Solução:* Fazendo

$$\begin{aligned} f = x \quad &\Rightarrow \quad df = dx \\ dg = \operatorname{sen} x dx \quad &\Rightarrow \quad g = -\cos x \end{aligned}$$

Teremos

$$I = -\int_0^\pi -\cos x \, dx + [-x \cos x]_0^\pi$$

$$I = \int_0^\pi \cos x \, dx + \pi$$

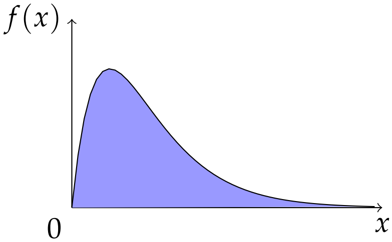
$$I = \cancelto{0}{[\operatorname{sen} x]_0^\pi} + \pi$$

$$\Rightarrow I = \pi$$

Outro exemplo

- Calcule a integral

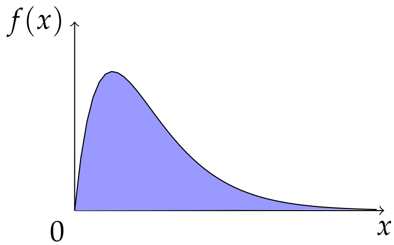
$$I = \int_0^\infty x e^{-x} dx$$



Outro exemplo

- Calcule a integral

$$I = \int_0^{\infty} x e^{-x} dx$$



- *Solução:* Fazendo

$$\begin{aligned} f = x \qquad &\Rightarrow \qquad df = dx \\ dg = e^{-x} dx \qquad &\Rightarrow \qquad g = -e^{-x} \end{aligned}$$

Teremos

$$I = -\int_0^{\infty} -e^{-x} dx + \cancelto{0}{\left[-xe^{-x}\right]_0^{\infty}}$$

(lembre que e^{-x} vai a zero “mais rápido” que x para $x \to \infty$)

$$I = \left[-e^{-x}\right]_0^{\infty}$$

$$\Rightarrow I = 1$$

Valor esperado da velocidade v

- voltando ao problema original:

$$\langle v \rangle = -\frac{i\hbar}{2m} \int x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) dx$$

- Vamos fazer

$$f = x \quad \Rightarrow \quad df = dx$$

$$dg = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) dx \quad \Rightarrow \quad g = \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

$$\Rightarrow \langle v \rangle = -\frac{i\hbar}{2m} \left\{ - \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) dx + \cancelto{0}{\left[x \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right]_{-\infty}^{+\infty}} \right\}$$

(o último termo é nulo porque $\Psi(\pm\infty) \to 0$)

$$\langle v \rangle = -\frac{i\hbar}{2m} \int \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) dx$$

$$\langle v \rangle = -\frac{i\hbar}{2m} \left(\int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx - \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi dx \right)$$

- vamos integrar por partes a segunda das integrais da equação acima $\rightarrow$

- Vamos integrar por partes:

$$I = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi dx$$

- Fazendo

$$f = \Psi \quad \Rightarrow \quad df = \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx$$

$$dg = \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} dx \quad \Rightarrow \quad g = \Psi^*$$

$$\Rightarrow I = -\int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx + \cancelto{0}{\left[\Psi^* \Psi\right]_{-\infty}^{+\infty}}$$

e portanto

$$I = -\int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx$$

Valor esperado da velocidade v

- Voltando à expressão para $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = -\frac{i\hbar}{2m}\left(\int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx + \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx\right)$$

- chegamos finalmente a $\langle v \rangle$:

$$\boxed{\langle v \rangle = \frac{d\langle x \rangle}{dt} = -\frac{i\hbar}{m} \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx}$$

Valor esperado do momento linear p e operadores

- usando a expressão para o valor esperado do momento linear $\langle p \rangle$:

$$\langle p \rangle = m \langle v \rangle$$

- encontramos $\langle p \rangle$:

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx$$

- que pode ser colocada de forma muito mais sugestiva:

$$\boxed{\langle p \rangle = \int \Psi^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx}$$

  que nos leva a postular que, em mecânica quântica, p é **representado** por um **operador** $\hat{p}$ dado por

$$\boxed{\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}}$$

  - um operador é simplesmente uma instrução para se fazer algo com a função que o segue
  - o "ˆ" sobre p ($\hat{p}$) serve para identificá-lo como um operador

- $\hat{p}$ é um **operador diferencial**
- podemos encarar $\hat{x}$ como um **operador multiplicativo,** $\boxed{\hat{x} = x}$, pois

$$\langle x \rangle = \int \Psi^* \, x \, \Psi \, dx$$

Valor esperado de operadores

- Vamos pensar numa função conservativa qualquer Q da Física Clássica
  - Q deve ser função da posição e do momento da partícula: $Q(x, p)$
    - exemplos: energia cinética, energia potencial, energia total, momento linear, momento angular, ...
- Na Física Quântica, a grandeza $Q(x, p)$ é **representada** por um operador $\hat{Q}(\hat{x}, \hat{p})$, com $\hat{x} = x$ e $p \to \hat{p} = -i\hbar\, \partial/\partial x$:

$$\boxed{Q(x, p) \to \hat{Q}\left(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)}$$

- O **valor esperado** do operador $\hat{Q}(\hat{x}, \hat{p})$ será

$$\langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\hat{Q}\left(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(x,t)\, dx$$

  ou, em notação simplificada,

$$\langle Q \rangle = \int \Psi^* \hat{Q} \Psi\, dx$$

  - repare que $\hat{Q}$ age sobre a função Ψ que a segue
    - por isso, é costume chamar a integral acima de **“sanduíche”** de $\hat{Q}$

Valor esperado de operadores

- Vamos pensar numa função conservativa qualquer Q da Física Clássica
  - Q deve ser função da posição e do momento da partícula: $Q(x,p)$
    - exemplos: energia cinética, energia potencial, energia total, momento linear, momento angular, ...
- Na Física Quântica, a grandeza $Q(x,p)$ é **representada** por um operador $\hat{Q}(\hat{x},\hat{p})$, com $\hat{x}=x$ e $p \to \hat{p} = -i\hbar\,\partial/\partial x$:

$$\boxed{Q(x,p) \to \hat{Q}\left(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)}$$

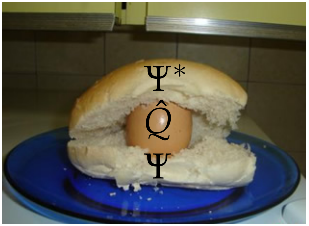
- O **valor esperado** do operador $\hat{Q}(\hat{x},\hat{p})$ será

$$\langle Q\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\hat{Q}\left(x, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(x,t)\,dx$$

ou, em notação simplificada,

$$\langle Q\rangle = \int \Psi^*\hat{Q}\Psi\,dx$$

  - repare que $\hat{Q}$ age sobre a função Ψ que a segue
    - por isso, é costume chamar a integral acima de **"sanduíche"** de $\hat{Q}$



Valor esperado da energia cinética T

- Exemplo: energia cinética, dada na Física Clássica por

$$\boxed{T = \frac{p^2}{2m}}$$

- Na Física Quântica, teremos o operador energia cinética $\hat{T}$:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m}\hat{p}\,\hat{p} = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

e portanto, o operador energia cinética é

$$\boxed{\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}}$$

- o valor esperado de $\hat{T}$ é:

$$\langle T \rangle = \int \Psi^* \, \hat{T} \, \Psi \, dx$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle T \rangle = \int \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \Psi dx}$$

$$\Rightarrow \langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx$$

Valor esperado do potencial e do hamiltoniano

- No nível atômico, todas as forças são conservativas ($F = -\partial V/\partial x$).
  - por isso, a energia potencial $V(x)$ depende apenas da posição.
  - $\Rightarrow$ o operador quântico correspondente é multiplicativo: $\boxed{\hat{V} = V(x)}$
- $\Rightarrow$ o valor esperado para o potencial é

$$\boxed{\langle V \rangle = \int \Psi^* V(x) \Psi \, dx}$$

- Para forças conservativas, a **hamiltoniana** H é igual à energia total:

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

- $\Rightarrow$ o operador que representa a energia é o **operador hamiltoniano:**

$$\boxed{\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)}$$

- o valor esperado para o operador hamiltoniano é

$$\langle H \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx = \int \Psi^* (\hat{T} + \hat{V}) \Psi dx$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle H \rangle = \int \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \Psi dx}$$

O operador hamiltoniano e a equação de Schrödinger

- Compare a última equação,

$$\langle H \rangle = \int \Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \Psi dx$$

com a equação de Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi = i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

que pode ser reescrita como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \Psi = i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

ou seja,

$$\boxed{\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial \Psi}{\partial t}}$$

que é uma forma bem mais compacta de se escrever a equação de Schrödinger!!!

Exercícios

Exercícios

3. Calcule $d\langle p\rangle/dt$. A resposta,

$$\frac{d\langle p\rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle,$$

é outra manifestação do postulado de Ehrenfest: **valores esperados obedecem leis clássicas.** Olhe bem: na Física Clássica,

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial x} = F$$

é a **2ª lei de Newton!!**

4. Digamos que você adicione uma constante V_0 ao potencial. Na Mecânica Clássica nada muda (é apenas uma mudança do referencial), mas e na Mecânica Quântica? Mostre que a função de onda ganha um fator de fase $e^{-iV_0t/\hbar}$. Qual é o efeito disso sobre o valor esperado de uma grandeza qualquer?

Plano de aula

Variância e desvio padrão

- Em estatística, a **variância** da função $q(x,t)$, indicada por ${\sigma_q}^2$, é definida como

$$\boxed{{\sigma_q}^2 = \left\langle (q - \langle q \rangle)^2 \right\rangle}$$

  - ou seja, a variância é o "valor esperado do desvio quadrático da média"
- essa equação pode ser simplificada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} {\sigma_q}^2 &= \left\langle q^2 - 2q \langle q \rangle + \langle q \rangle^2 \right\rangle \\ &= \langle q^2 \rangle - 2 \langle q \langle q \rangle \rangle + \left\langle \langle q \rangle^2 \right\rangle \end{aligned}$$

- veja que $\langle q \rangle$ é constante em relação a x (depende apenas de t), então

$${\sigma_q}^2 = \langle q^2 \rangle - 2 \langle q \rangle^2 + \langle q \rangle^2$$

- portanto:

$$\boxed{{\sigma_q}^2 = \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2}$$

- o **desvio padrão** de q, indicado por σ_q, é dado por

$$\boxed{\sigma_q = \sqrt{{\sigma_q}^2}}$$

  ou seja,

$$\boxed{\sigma_q = \sqrt{\langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2}}$$

Variância e desvio padrão de operadores

- A função clássica $q(x,t)$ se transforma no operador (quântico) $\hat{q}$
  - o valor esperado de qualquer operador é, como de costume,

$$\langle q \rangle = \int \Psi^* \hat{q}\, \Psi \, dx$$

- assim, a variância de $\hat{q}$ é

$$\sigma_q{}^2 = \left\langle (\hat{q} - \langle q \rangle)^2 \right\rangle = \int \Psi^* \left(\hat{q} - \langle q \rangle\right)^2 \Psi \, dx$$

ou ainda

$$\sigma_q{}^2 = \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 = \int \Psi^* \hat{q}^2 \Psi \, dx - \int \Psi^* \langle q \rangle^2 \Psi \, dx$$

ou

$$\sigma_q{}^2 = \langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2 = \int \Psi^* \hat{q}^2 \Psi \, dx - \langle q \rangle^2 \int \Psi^* \Psi \, dx$$

  - lembrando que $\hat{q}^2 = \hat{q}\hat{q} \rightarrow$ é o operador $\hat{q}$ aplicado duas vezes
  - lembre também que, se Ψ está normalizado $\Rightarrow \int \Psi^* \Psi \, dx = 1$

Exercícios

- Complete os exercícios do slide 11.

Princípio da Incerteza de Heisenberg

- Na mecânica quântica, a partícula tem um **caráter ondulatório**
- o comprimento de onda λ relaciona-se com o momento p de acordo com a **fórmula de de Broglie:**

$$\boxed{p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}}$$

- Mas, podemos falar apenas em valores esperados de operadores, com seus respectivos desvios-padrão
  - isso vale também para o operador momento $\hat{p}$ e para o operador posição $\hat{x}$
  - ou seja, não sabemos com precisão nem a posição nem o momento de uma partícula, apenas sua distribuição
  - o desvio-padrão de $\hat{x}$ é da mesma ordem de grandeza de λ
- os desvios-padrão dessas duas grandezas relacionam-se pelo **Princípio da Incerteza de Heisenberg:**

$$\boxed{\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}}$$

  - mais adiante, veremos a expressão geral para o Princípio da Incerteza, que está embutido na equação de Schrödinger e na normalização da função de onda.

Exercícios

Exercícios

5. Uma partícula de massa m se encontra no estado (ou seja, com a função de onda)

$$\Psi(x,t) = Ae^{-a[(mx^2/\hbar)+it]}$$

sendo A e a constantes reais positivas.

   (a) Ache A.
   (b) Ψ é solução da equação de Schrödinger para qual potencial $V(x)$?
   (c) Calcule os valores esperados de x, p, x^2 e p^2.
   (d) Determine σ_x e σ_p. O produto dos dois é consistente com o Princípio da Incerteza?

6. Seja $P_{ab}(t)$ a probabilidade de encontrar a partícula no intervalo $a \leq x \leq b$ no instante t.
   (a) Mostre que

$$\frac{dP_{ab}}{dt} = J(a,t) - J(b,t)$$

   onde

$$J(x,t) = \frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial x} - \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right).$$

   Quais são as unidades de $J(x,t)$?
   (b) Encontre $J(x,t)$ para a função de onda do Ex. 5.

   - *Comentário:* J é chamado de **fluxo (ou corrente) de probabilidade,** pois nos diz a taxa em que a probabilidade "flui" através de x. Se $P_{ab}(t)$ aumenta com t, então mais probabilidade flui para a região $a \leq x \leq b$ do que a deixa nesse instante.

Mais exercícios

Exercícios

7. Em geral, a mecânica quântica é relevante quando o comprimento de onda de de Broglie ($\lambda = h/p$) da partícula em questão é maior do que o tamanho característico do sistema (d). Em equilíbrio térmico à temperatura absoluta T, a energia cinética média de uma partícula é

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2} k_B T$$

($k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$ é a constante de Boltzmann) e, portanto, o comprimento de onda típico de de Broglie é

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}\,.$$

O objetivo deste problema é antecipar quais sistemas terão que ser tratados quanticamente e quais podem tranquilamente ser descritos classicamente.

(a) **Sólidos.** O parâmetro de rede de um sólido típico é de cerca de $d = 0{,}3\,\mathrm{nm}$. Encontre a temperatura abaixo da qual os elétrons livres[a] desse sólido são quânticos. E um núcleo (use o sódio como exemplo)? *Conclusão:* em sólidos, os elétrons livres são sempre quânticos; os núcleos quase nunca o são. O mesmo vale para líquidos (onde o espaçamento atômico é quase o mesmo), com exceção do hélio abaixo de 4 K.

(b) **Gases.** Para quais temperaturas os átomos de um gás ideal monoatômico à pressão P são quânticos? *Dica:* use a equação do gás ideal, $PV = Nk_B T$, para deduzir o espaçamento interatômico médio. R.: $T < (1/k_B)(h^2/3m)^{3/5} P^{2/5}$. Para o gás mostrar comportamento quântico, é preciso que m seja o menor possível, e P tão grande quanto possível. Faça o cálculo para o hélio à pressão atmosférica. O hidrogênio no espaço sideral (onde o espaçamento intermolecular é de cerca de 1 cm e a temperatura é de 3 K) é quântico?

[a] nos sólidos, os elétrons das camadas mais internas estão ligados aos núcleos; para eles, o comprimento característico é o raio atômico. Mas os elétrons mais externos estão apenas fracamente ligados; para eles, a distância relevante é o parâmetro de rede. Tais elétrons são chamados de elétrons de valência. Em alguns metais, são chamados também de elétrons livres.