A equação de Schrödinger independente do tempo (ESIT)

Prof. Luiz T. F. Eleno

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

2019

Plano de aula

1. Estados estacionários
   - Separação de variáveis
   - A solução geral
   - Estado estacionário
   - Valor esperado do hamiltoniano
   - A energia é real
2. Estratégia para resolver a equação de Schrödinger
3. Exemplo de aplicação: o poço quadrado infinito
   - Poço quadrado infinito
   - Solução da equação de Schrödinger independente do tempo
   - Propriedades de $\psi_n(x)$
   - Solução geral
   - Valor esperado do hamiltoniano e a energia

Plano de aula

1. Estados estacionários
   - Separação de variáveis
   - A solução geral
   - Estado estacionário
   - Valor esperado do hamiltoniano
   - A energia é real

2. Estratégia para resolver a equação de Schrödinger

3. Exemplo de aplicação: o poço quadrado infinito
   - Poço quadrado infinito
   - Solução da equação de Schrödinger independente do tempo
   - Propriedades de $\psi_n(x)$
   - Solução geral
   - Valor esperado do hamiltoniano e a energia

A equação de Schrödinger

- Como vimos, a equação de Schrödinger é

$$\boxed{\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}(x,t)}$$

- sendo $\hat{H}$ o operador hamiltoniano

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

- Dados o potencial $V(x)$ e uma condição inicial $\Psi(x,0)$:
  - qual é a função de onda $\Psi(x,t)$ que é solução da Eq. de Schrödinger em qualquer instante?
- em geral, uma equação diferencial parcial (EDP) admite várias soluções: $\Psi_1(x,t)$, $\Psi_2(x,t)$, ...
- qualquer combinação linear das soluções,

$$\boxed{\Psi(x,t) = \sum_n C_n \Psi_n(x,t)}$$

onde os C_n são constantes complexas, também é uma solução válida
  - mas lembre que devemos procurar por uma solução quadrado-normalizável, tal que

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

Separação de variáveis

- Vamos buscar por possíveis soluções usando o método da **separação de variáveis:**

$$\boxed{\Psi(x,t) = \psi(x)\,\phi(t)}$$

- Então

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = \frac{d^2\psi}{dx^2}\,\phi(t)$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \psi(x)\,\frac{d\phi}{dt}$$

- $\Rightarrow$

$$\hat{H}\psi(x)\phi(t) = i\hbar\psi(x)\frac{d\phi}{dt}$$

- o potencial $V(x)$ não depende do tempo
  - $\Rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ não age sobre $\phi(t)$
- com isso, podemos escrever

$$\frac{1}{\psi(x)}\hat{H}\psi(x) = i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{d\phi}{dt}$$

- **Não cancele as duas funções $\psi(x)$ no lado esquerdo da equação acima!**
  - $\hat{H}\psi(x)$ **não é** $\hat{H}$ multiplicado por $\psi(x)$, e sim $\hat{H}$ agindo sobre $\psi(x)$:

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x)$$

(não precisamos mais de derivadas parciais, pois aplicamos $\hat{H}$ a uma função de x apenas)

Separação de variáveis

- Na equação

$$\frac{1}{\psi(x)}\hat{H}\psi(x) = i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{d\phi}{dt}$$

  - o lado esquerdo depende apenas de x
  - o lado direito depende apenas de t
- para que isso seja sempre verdade, é preciso que cada um dos lados seja constante.
  - vamos chamar essa constante de E
    - nada impede, por enquanto, que E seja um número complexo.
    - Veremos mais tarde que E precisa ser real!
- Com isso, transformamos a EDP original em duas EDOs:

$$\frac{1}{\psi(x)}\hat{H}\psi(x) = E$$

$$i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{d\phi}{dt} = E$$

- ou, de uma forma um pouco diferente:

$$\boxed{\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)}$$

$$\boxed{\frac{d\phi}{dt} = -i\frac{E}{\hbar}\phi(t)}$$

  - a primeira desses equações é a **Equação de Schrödinger independente do tempo (ESIT)**

A solução geral

- Veja que podemos resolver imediatamente a equação

$$\frac{d\phi}{dt} = -i\frac{E}{\hbar}\phi(t)$$

cuja solução (a menos de uma constante multiplicativa) é

$$\boxed{\phi(t) = e^{-iEt/\hbar}}$$

- No entanto, para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

precisamos do potencial $V(x)$, uma vez que

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

- Uma vez encontrado $\psi(x)$ a solução separável será

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\, e^{-iEt/\hbar}$$

- e a solução geral é

$$\boxed{\Psi(x,t) = \sum_n C_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}}$$

em que $\psi_n(x)$ e E_n vem da solução da ESIT,

$$\boxed{\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)}$$

e os C_n dependem da condição inicial $\Psi(x,0)$, como veremos em breve

Normalização da função de onda

- Como vimos, uma possível solução da equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}(x,t)$$

é a função de onda separável dada por

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

- $\Psi(x,t)$ precisa ser normalizável:

$$\int \Psi^*\Psi\, dx = 1$$

- Mas veja que, como

$$\Psi^*(x,t) = \psi^*(x)\, e^{+iEt/\hbar}\,,$$

segue que

$$\Psi^*\Psi = \psi^*\, e^{+iEt/\hbar}\, \psi\, e^{-iEt/\hbar} = \psi^*\psi$$

  - ou seja, a dependência no tempo se cancela
- Portanto, para normalizar $\Psi(x,t)$, basta normalizar $\psi(x)$:

$$\boxed{\int \psi^*\psi\, dx = 1}$$

Estado estacionário

- A mesma conclusão vale para o valor esperado de qualquer operador $\hat{Q}(\hat{x}, \hat{p})$:

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

  que é constante no tempo
- Por este motivo, as funções $\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$, em que $\psi(x)$ são soluções da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

  são chamadas de **estados estacionários.**
- Veja que, obviamente, o estado estacionário $\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$ depende de t
  - mas não o valor esperado de um operador no estado estacionário

Valor esperado do hamiltoniano

de um estado estacionário

- Vamos calcular o valor esperado do operador hamiltoniano:

$$\langle H \rangle = \int \psi^* \, \hat{H} \, \psi \, dx$$

- A eq. de Schrödinger independente do tempo diz que

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\Rightarrow \langle H \rangle = \int \psi^* E \psi \, dx$$

- Mas E é constante

$$\Rightarrow \langle H \rangle = E \int \psi^* \psi \, dx$$

- como a função de onda está normalizada,

$$\int \psi^* \psi \, dx = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle H \rangle = E}$$

- Na Física Clássica, a hamiltoniana é a energia total
- $\Rightarrow$ Na Física Quântica, **o valor esperado do hamiltoniano é a energia total**
  - por isso escolhemos usar a letra E para a constante de separação!

Variância de H

de um estado estacionário

- A variância de H é
$$\sigma_H{}^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \langle H^2 \rangle - E^2$$
- Vamos então calcular $\langle H^2 \rangle$:
$$\langle H^2 \rangle = \int \psi^* \hat{H}^2 \psi \, dx = \int \psi^* \hat{H}(\hat{H}\psi) \, dx$$
$$= \int \psi^* \hat{H} E \psi \, dx = E \int \psi^* \hat{H} \psi \, dx$$
$$= E \int \psi^* \, E\psi \, dx = E^2 \int \psi^* \psi \, dx$$
$$\Rightarrow \langle H^2 \rangle = E^2$$
- Portanto, a variância é nula:
$$\sigma_H{}^2 = E^2 - E^2 = 0$$
- $\Rightarrow$ Para um estado estacionário, uma medida da energia resultará no mesmo valor de E
  - a não ser, é claro, pela precisão do equipamento utilizado (ou a destreza do pesquisador!)
  - isso é completamente diferente de uma medida da posição ou do momento, por exemplo, em que $\sigma_x \sigma_p \geq \hbar/2$, pelo princípio da incerteza

Cuidado!

- **Atenção!!!** Tudo o que foi dito nos slides anteriores acontece quando a partícula se encontra em um dos estados estacionários!
  - (veremos em aula futura que isso sempre acontece após medirmos alguma propriedade)
- Se a partícula está em estado qualquer, ou seja, numa combinação linear não trivial qualquer de estados estacionários $\Rightarrow |\Psi|^2$ pode depender do tempo!!!

Exemplo ilustrativo

- Suponha que a função de onda de uma partícula no instante inicial seja

$$\Psi(x,0) = C_1\psi_1(x) + C_2\psi_2(x)\,,$$

com energias E_1 e E_2 correspondendo às soluções da ESIT ψ_1 e ψ_2, respectivamente.

1. Qual é a função de onda $\Psi(x,t)$ nos instantes subsequentes?
2. Calcule a densidade de probabilidade $|\Psi(x,t)|^2$ e descreva sua evolução temporal.
3. Mostre que, mesmo que $|\Psi(x,t)|^2$ dependa explicitamente de t, a integral $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,t)|^2\,dx$ é constante, desde que os estados ψ_1 e ψ_2 sejam ortogonais, ou seja, $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^*(x)\psi_2(x)\,dx = 0$.

Solução

- 1. A primeira parte é simplesmente

$$\Psi(x,t) = C_1\psi_1(x)e^{-iE_1t/h} + C_2\psi_2(x)e^{-iE_2t/h}$$

2. A distribuição de probabilidades é

$$|\Psi(x,t)|^2 = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t) = \left(C_1^*\psi_1^*e^{+iE_1t/h} + C_2^*\psi_2^*e^{+iE_2t/h}\right)\left(C_1\psi_1e^{-iE_1t/h} + C_2\psi_2e^{-iE_2t/h}\right)$$

$$= |C_1|^2|\psi_1|^2 + |C_2|^2|\psi_2|^2 + C_1^*C_2\psi_1^*\psi_2e^{-i(E_2-E_1)t/\hbar} + C_2^*C_1\psi_2^*\psi_1e^{+i(E_2-E_1)t/\hbar}$$

   * No que segue, vamos supor que as constantes C_1 e C_2 e os estados ψ_1 e ψ_2 são reais (fica como exercício extra mostrar que também funciona se eles são complexos). Nesse caso:

$$|\Psi(x,t)|^2 = C_1^2\psi_1^2 + C_2^2\psi_2^2 + C_1C_2\psi_1\psi_2\left(e^{+i(E_2-E_1)t/\hbar} + e^{-i(E_2-E_1)t/\hbar}\right)$$

   * use a fórmula de Euler $e^{\pm i\theta} = \cos\theta \pm i\,\mathrm{sen}\,\theta$ e simplifique:

$$|\Psi(x,t)|^2 = C_1^2\psi_1^2 + C_2^2\psi_2^2 + 2C_1C_2\psi_1\psi_2\cos\left[\frac{E_2-E_1}{\hbar}t\right]$$

   * Assim, a distribuição de probabilidades oscila de forma sinusoidal com frequência angular $|E_2 - E_1|/\hbar$.

3. da relação de ortogonalidade:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,t)|^2\,dx = C_1^2 + C_2^2 \quad (=1)$$

é independente do tempo — como esperado!! (veremos em breve que a ortogonalidade é uma propriedade das soluções da ESIT)

A energia é real: demonstração

- Imagine que a energia de um estado estacionário é um número complexo:

$$E = E_0 + \Gamma i$$

  com E_0 e Γ constantes reais
- A solução separável para o estado estacionário é

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} = \psi(x)\, e^{-iE_0 t/\hbar}\, e^{\Gamma t/\hbar}$$

- e a distribuição de probabilidades é

$$\Psi^*\Psi = \psi^*\psi\, e^{2\Gamma t/\hbar}$$

- A normalização da função de onda deve fornecer

$$\int \Psi^*\Psi\, dx = \int \psi^*\psi\, e^{2\Gamma t/\hbar} dx = e^{2\Gamma t/\hbar} \int \psi^*\psi\, dx = 1$$

- Para que a normalização seja válida **em qualquer instante**, é preciso que $e^{2\Gamma t/\hbar}$ seja constante

$$\Rightarrow \Gamma = 0$$

- Ou seja, a energia é necessariamente um número real!
  - não poderia ser diferente, pois como mediríamos a energia (um **observável**), se ela fosse um número complexo?!?

Plano de aula

1. Estados estacionários
   - Separação de variáveis
   - A solução geral
   - Estado estacionário
   - Valor esperado do hamiltoniano
   - A energia é real
2. Estratégia para resolver a equação de Schrödinger
3. Exemplo de aplicação: o poço quadrado infinito
   - Poço quadrado infinito
   - Solução da equação de Schrödinger independente do tempo
   - Propriedades de $\psi_n(x)$
   - Solução geral
   - Valor esperado do hamiltoniano e a energia

- Como resolver a equação de Schrödinger

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

para um potencial $V(x)$ dado e conhecendo $\Psi(x,t)$ no instante inicial, ou seja, $\Psi(x,0)$?

Estratégia:

1. **Separe as variáveis:** sabemos que as soluções particulares são dadas por

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$$

2. **Ache os estados estacionários:** encontre os $\psi_n(x)$ e E_n que satisfazem a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

3. **Monte a solução geral:**

$$\Psi(x,t) = \sum_n C_n\Psi_n(x,t) = \sum_n C_n\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$$

4. **Ache os C_n:** as constantes C_n precisam satisfazer a *condição inicial:*

$$\Psi(x,0) = \sum_n C_n\Psi_n(x,0) = \sum_n C_n\psi_n(x)$$

- **Obs.:** se estiver interessado apenas nos estados estacionários, pare no passo 2.

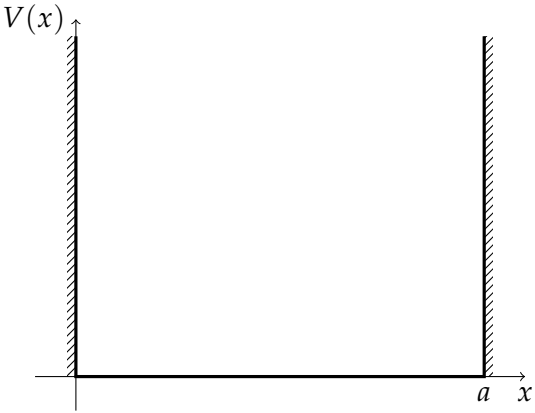
Plano de aula

1. Estados estacionários
   - Separação de variáveis
   - A solução geral
   - Estado estacionário
   - Valor esperado do hamiltoniano
   - A energia é real

2. Estratégia para resolver a equação de Schrödinger

3. Exemplo de aplicação: o poço quadrado infinito
   - Poço quadrado infinito
   - Solução da equação de Schrödinger independente do tempo
   - Propriedades de $\psi_n(x)$
   - Solução geral
   - Valor esperado do hamiltoniano e a energia

Poço quadrado infinito



$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a \\ \infty, & \text{caso contrário} \end{cases}$$

- Na **Física Clássica,** a partícula dentro do poço pode ter qualquer energia positiva
  - ela não escapa do poço e ricocheteia eternamente de um lado a outro
  - mas, se sabemos a condição inicial, sempre sabemos onde ela estará
  - se não sabemos onde está a partícula, podemos falar em probabilidades: $(1/a)\,dx$ é a probabilidade de encontrar a partícula no intervalo $[x, x + dx]$
    - nesse caso, contudo, uma medida nos indicaria a posição e o momento (velocidade) da partícula
- Na **Física Quântica,** a partícula também não escapa do poço
  - a função de onda é nula fora do poço
  - mas, como veremos, não sabemos exatamente onde a partícula está, nem a sua velocidade!!
  - dentro do poço, precisamos resolver a equação

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

    com um potencial nulo, $V(x) = 0$
  - a solução precisa também obedecer às **condições de contorno,**

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

Solução da equação de Schrödinger independente do tempo

- Precisamos resolver a equação com $V(x) = 0$:

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} + \cancelto{0}{V(x)}\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi(x)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0$$

- $E > 0$: a energia *nunca* pode ser menor que o mínimo valor do potencial

$$\Rightarrow \psi(x) = A\cos\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right) + B\,\mathrm{sen}\left(\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,x\right)$$

- por comodidade, vamos fazer

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

- A solução geral é

$$\psi(x) = A\cos kx + B\,\mathrm{sen}\,kx$$

Condições de contorno

- Vamos aplicar as condições de contorno na solução geral obtida:

$$\psi(x) = A\cos kx + B\,\mathrm{sen}\,kx$$

- Começando com a condição em $x = 0$:

$$\psi(0) = 0$$

$$A\cos 0 + B\cancelto{0}{\mathrm{sen}\,0} = 0$$

$$\Rightarrow A = 0$$

e ficamos com

$$\psi(x) = B\,\mathrm{sen}\,kx$$

- Vejamos agora a condição em $x = a$:

$$\psi(a) = 0$$

$$B\,\mathrm{sen}\,ka = 0$$

- para evitar a solução trivial $\psi(x) = 0$, é preciso que $B \neq 0$. Portanto:

$$\mathrm{sen}\,ka = 0$$

$$\Rightarrow ka = n\pi\,, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

e a solução se torna

$$\psi(x) = B\,\mathrm{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\,, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

- Mas com $n = 0$ voltamos à solução trivial. Além disso, nada de novo vem dos valores negativos de n, já que $\mathrm{sen}(-\theta) = -\,\mathrm{sen}\,\theta$ e podemos assimilar o sinal em B

Expressão para $\psi(x)$

- $\Rightarrow$ a solução é portanto

$$\psi(x) = B \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

- Ela precisa estar normalizada:

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

- como $\psi(x) = 0$ fora do poço:

$$\int_0^a \psi^*(x)\psi(x)\, dx = 1$$

$$\int_0^a B^* B \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1$$

$$|B|^2 \int_0^a \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1$$

- use $\cos 2\theta = 1 - 2\operatorname{sen}^2\theta$ para resolver a integral, lembrando que n é inteiro:

$$|B|^2 \frac{a}{2} = 1 \qquad \Rightarrow \qquad |B| = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

- sempre podemos escolher B real e positivo; então a solução, sem perda de generalidade, é

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Energia do estado estacionário

- A solução $\psi(x)$, como vimos, é

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

- Vamos indexar as soluções usando n:

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots}$$

- Anteriormente, vimos que

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

e que

$$k = \frac{n\pi}{a}$$

- Portanto, podemos também indexar as energias dos estados estacionários:

$$\boxed{E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots}$$

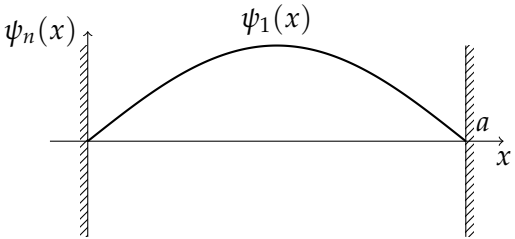
- o estado de menor energia ($n = 1$) é o **estado fundamental** (ou ***ground state***)
- os outros são **estados excitados**

- Vejamos agora algumas propriedades das funções $\psi_n(x)$.

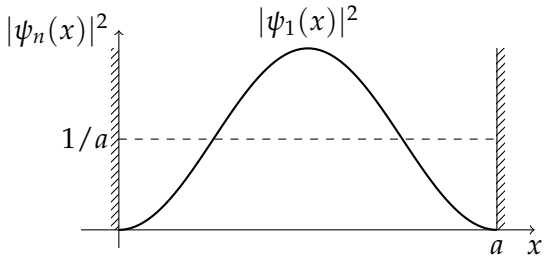
Algumas propriedades de $\psi(x)$

- Estados estacionários:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$



- Distribuições de probabilidade:



- $\rho(x) = 1/a$ é a **distribuição de probabilidades clássica**

1. as ψ_n são alternadamente pares e ímpares, **em relação ao centro do poço**
   - $\psi_1(x)$ é par, $\psi_2(x)$ é ímpar, etc.
   - lembrete:
     - $f(x)$ é par $\Rightarrow f(-x) = f(x)$
     - $f(x)$ é impar $\Rightarrow f(-x) = -f(x)$
2. conforme se ganha energia, os estados $\psi(n)$ ganham **nós** (zeros)
   - $\psi_1(x)$ não tem nós (os extremos não contam)
   - $\psi_2(x)$ tem um nó
   - $\psi_3(x)$ tem dois nós
   - $\psi_n(x)$ tem $n-1$ nós
3. as funções ψ_n são **mutuamente ortogonais:**

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = 0 \quad \text{se } m \neq n$$

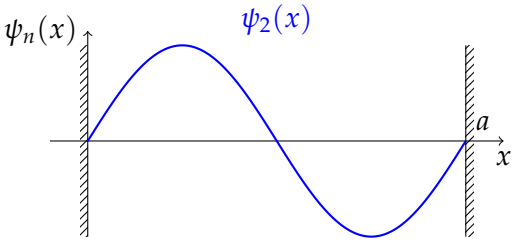
4. o conjunto $\{\ \psi_n(x)\ \}$ é uma **base completa**
   - qualquer função $f(x)$ pode ser expressa como uma **combinação linear**:

$$f(x) = \sum_n C_n \psi_n(x)$$

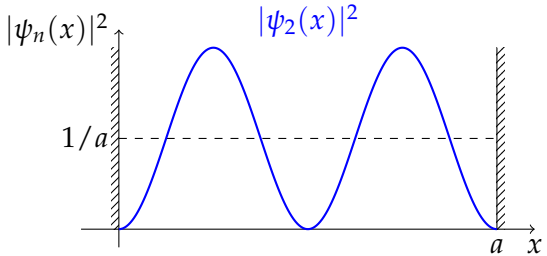
Algumas propriedades de $\psi(x)$

- Estados estacionários:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$



- Distribuições de probabilidade:



- $\rho(x) = 1/a$ é a **distribuição de probabilidades clássica**

1. as ψ_n são alternadamente pares e ímpares, **em relação ao centro do poço**
   - $\psi_1(x)$ é par, $\psi_2(x)$ é ímpar, etc.
   - lembrete:
     - $f(x)$ é par $\Rightarrow f(-x) = f(x)$
     - $f(x)$ é impar $\Rightarrow f(-x) = -f(x)$
2. conforme se ganha energia, os estados $\psi(n)$ ganham **nós** (zeros)
   - $\psi_1(x)$ não tem nós (os extremos não contam)
   - $\psi_2(x)$ tem um nó
   - $\psi_3(x)$ tem dois nós
   - $\psi_n(x)$ tem $n-1$ nós
3. as funções ψ_n são **mutuamente ortogonais:**

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = 0 \quad \text{se } m \neq n$$

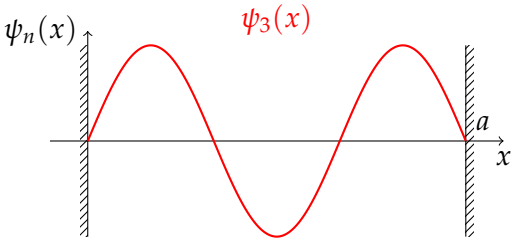
4. o conjunto $\{\ \psi_n(x)\ \}$ é uma **base completa**
   - qualquer função $f(x)$ pode ser expressa como uma **combinação linear**:

$$f(x) = \sum_n C_n \psi_n(x)$$

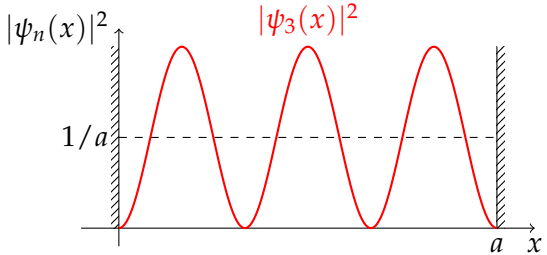
Algumas propriedades de $\psi(x)$

- Estados estacionários:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$



- Distribuições de probabilidade:



- $\rho(x) = 1/a$ é a **distribuição de probabilidades clássica**

1. as ψ_n são alternadamente pares e ímpares, **em relação ao centro do poço**
   - $\psi_1(x)$ é par, $\psi_2(x)$ é ímpar, etc.
   - lembrete:
     - $f(x)$ é par $\Rightarrow f(-x) = f(x)$
     - $f(x)$ é impar $\Rightarrow f(-x) = -f(x)$
2. conforme se ganha energia, os estados $\psi(n)$ ganham **nós** (zeros)
   - $\psi_1(x)$ não tem nós (os extremos não contam)
   - $\psi_2(x)$ tem um nó
   - $\psi_3(x)$ tem dois nós
   - $\psi_n(x)$ tem $n-1$ nós
3. as funções ψ_n são **mutuamente ortogonais:**

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = 0 \quad \text{se } m \neq n$$

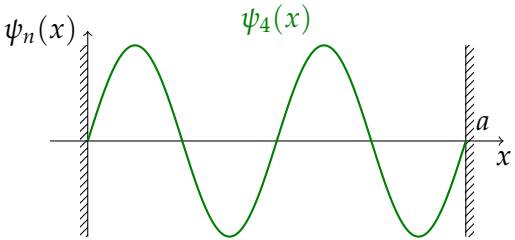
4. o conjunto $\{\ \psi_n(x)\ \}$ é uma **base completa**
   - qualquer função $f(x)$ pode ser expressa como uma **combinação linear**:

$$f(x) = \sum_n C_n \psi_n(x)$$

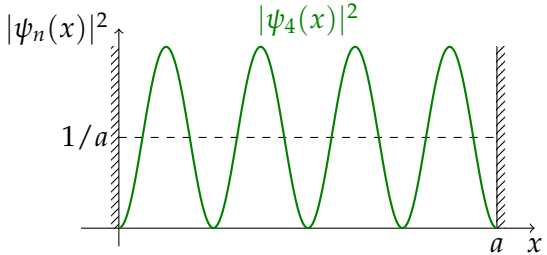
Algumas propriedades de $\psi(x)$

- Estados estacionários:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$



- Distribuições de probabilidade:



- $\rho(x) = 1/a$ é a **distribuição de probabilidades clássica**

1. as ψ_n são alternadamente pares e ímpares, **em relação ao centro do poço**
   - $\psi_1(x)$ é par, $\psi_2(x)$ é ímpar, etc.
   - lembrete:
     - $f(x)$ é par $\Rightarrow f(-x) = f(x)$
     - $f(x)$ é impar $\Rightarrow f(-x) = -f(x)$
2. conforme se ganha energia, os estados $\psi(n)$ ganham **nós** (zeros)
   - $\psi_1(x)$ não tem nós (os extremos não contam)
   - $\psi_2(x)$ tem um nó
   - $\psi_3(x)$ tem dois nós
   - $\psi_n(x)$ tem $n-1$ nós
3. as funções ψ_n são **mutuamente ortogonais:**

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = 0 \quad \text{se } m \neq n$$

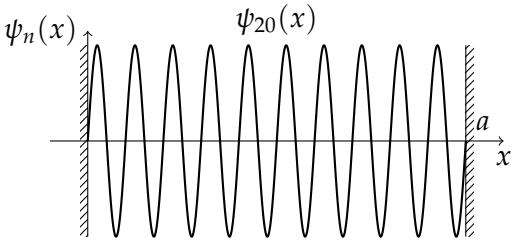
4. o conjunto $\{\ \psi_n(x)\ \}$ é uma **base completa**
   - qualquer função $f(x)$ pode ser expressa como uma **combinação linear**:

$$f(x) = \sum_n C_n \psi_n(x)$$

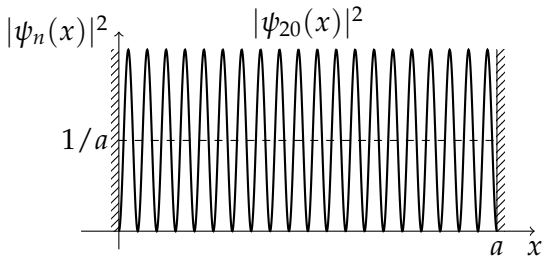
Algumas propriedades de $\psi(x)$

- Estados estacionários:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right), \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$



- Distribuições de probabilidade:



- $\rho(x) = 1/a$ é a **distribuição de probabilidades clássica**

1. as ψ_n são alternadamente pares e ímpares, **em relação ao centro do poço**
   - $\psi_1(x)$ é par, $\psi_2(x)$ é ímpar, etc.
   - lembrete:
     - $f(x)$ é par $\Rightarrow f(-x) = f(x)$
     - $f(x)$ é impar $\Rightarrow f(-x) = -f(x)$
2. conforme se ganha energia, os estados $\psi(n)$ ganham **nós** (zeros)
   - $\psi_1(x)$ não tem nós (os extremos não contam)
   - $\psi_2(x)$ tem um nó
   - $\psi_3(x)$ tem dois nós
   - $\psi_n(x)$ tem $n-1$ nós
3. as funções ψ_n são **mutuamente ortogonais:**

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = 0 \quad \text{se } m \neq n$$

4. o conjunto $\{\ \psi_n(x)\ \}$ é uma **base completa**
   - qualquer função $f(x)$ pode ser expressa como uma **combinação linear**:

$$f(x) = \sum_n C_n \psi_n(x)$$

Propriedades das soluções da eq. de Schrödinger independente do tempo

Algumas propriedades das soluções $\{ \psi_n(x) \}$

1. as ψ_n são alternadamente pares e ímpares, **em relação ao centro do poço**
2. conforme se ganha energia, os estados $\psi(n)$ ganham **nós** (zeros)
3. as funções ψ_n são **mutuamente ortogonais**
4. o conjunto $\{ \psi_n(x) \}$ é uma **base completa**

- As propriedades 2, 3 e 4 valem para **qualquer potencial** $V(x)$, e não apenas para o potencial do poço infinito
- Já a propriedade 1 vale sempre que o potencial é simétrico (ou seja, uma função par ou ímpar)
  - a demonstração fica como exercício
- Provaremos a propriedade 3 (ortogonalidade dos estados estacionários) em aula futura
  - hoje, vamos ver que é verdade para o caso do poço infinito

Propriedades das soluções da eq. de Schrödinger independente do tempo

Algumas propriedades das soluções $\{ \psi_n(x) \}$

1. as ψ_n são alternadamente pares e ímpares, **em relação ao centro do poço**
2. conforme se ganha energia, os estados $\psi(n)$ ganham **nós** (zeros)
3. as funções ψ_n são **mutuamente ortogonais**
4. o conjunto $\{ \psi_n(x) \}$ é uma **base completa**

- As propriedades 2, 3 e 4 valem para **qualquer potencial** $V(x)$, e não apenas para o potencial do poço infinito
- Já a propriedade 1 vale sempre que o potencial é simétrico (ou seja, uma função par ou ímpar)
  - a demonstração fica como exercício
- Provaremos a propriedade 3 (ortogonalidade dos estados estacionários) em aula futura
  - hoje, vamos ver que é verdade para o caso do poço infinito
- As demonstrações das propriedades 2 e 4 são muito chatas, então usaremos nossa carta-coringa (*"Somos engenheiros!"*) e acreditaremos nos matemáticos, que dizem que elas valem sempre!

Propriedades das soluções da eq. de Schrödinger independente do tempo

Algumas propriedades das soluções $\{ \psi_n(x) \}$

1. as ψ_n são alternadamente pares e ímpares, **em relação ao centro do poço**
2. conforme se ganha energia, os estados $\psi(n)$ ganham **nós** (zeros)
3. as funções ψ_n são **mutuamente ortogonais**
4. o conjunto $\{ \psi_n(x) \}$ é uma **base completa**

- As propriedades 2, 3 e 4 valem para **qualquer potencial** $V(x)$, e não apenas para o potencial do poço infinito
- Já a propriedade 1 vale sempre que o potencial é simétrico (ou seja, uma função par ou ímpar)
  - a demonstração fica como exercício
- Provaremos a propriedade 3 (ortogonalidade dos estados estacionários) em aula futura
  - hoje, vamos ver que é verdade para o caso do poço infinito
- As demonstrações das propriedades 2 e 4 são muito chatas, então usaremos nossa carta-coringa (*"Somos engenheiros!"*) e acreditaremos nos matemáticos, que dizem que elas valem sempre!

Ortogonalidade de $\{\,\psi_n\,\}$

- Afirmamos que as funções ψ_n são **mutuamente ortogonais:**

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = 0 \quad \text{se } m \neq n$$

- Vamos testar:

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{m\pi x}{a}\right)\sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\,dx$$

$$= \frac{2}{a}\int_0^a \text{sen}\left(\frac{m\pi x}{a}\right)\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\,dx$$

- use $\text{sen}\,A\ \text{sen}\,B = [\cos(A-B) - \cos(A+B)]\,/2$:

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = \frac{1}{a}\int_0^a \left[\cos\left(\frac{m-n}{a}\pi x\right) - \cos\left(\frac{m+n}{a}\pi x\right)\right]\,dx$$

$$= \left[\frac{1}{(m-n)\pi}\,\text{sen}\left(\frac{m-n}{a}\pi x\right) - \frac{1}{(m+n)\pi}\,\text{sen}\left(\frac{m+n}{a}\pi x\right)\right]_0^a$$

$$= \frac{1}{\pi}\left\{\frac{\text{sen}[(m-n)\pi]}{m-n} - \frac{\text{sen}[(m+n)\pi]}{m+n}\right\}$$

- lembrando que m e n são inteiros e supondo $m \neq n$:

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = 0$$

Ortogonalidade de $\{ \psi_n \}$

- Assim,

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = 0\,, \quad n \neq m$$

- no caso em que $n = m$, use o limite

$$\lim_{x\to 0} \frac{\operatorname{sen} x}{x} = 1$$

  ou lembre que esse caso corresponde à normalização:

$$\int \psi_n^*(x)\psi_m(x)\,dx = 1\,, \quad n = m$$

- Podemos colocar as duas espressões numa só:

$$\boxed{\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\,dx = \delta_{mn}}$$

  - δ_{mn} é o **delta de Kronecker:**

$$\boxed{\delta_{mn} = \begin{cases} 1\,, & \text{se } m = n \\ 0\,, & \text{se } m \neq n \end{cases}}$$

- Nesse caso, dizemos que as $\{ \psi_n(x) \}$ são **ortonormais.**

Solução geral

- Conhecidas as soluções da equação de Schrödinger independentes do tempo,

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

e suas respectivas energias,

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2 n^2}{2ma^2}$$

$\Rightarrow$ construímos os **estados estacionários:**

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x)e^{-iE_n t/\hbar}$$

$$\boxed{\Psi_n(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\, e^{-i(\hbar\pi^2/2ma^2)n^2 t}}$$

- A **solução geral** então é

$$\Psi(x,t) = \sum_n C_n \Psi_n(x,t)$$

$$\boxed{\Psi(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sum_n C_n\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\, e^{-i(\hbar\pi^2/2ma^2)n^2 t}}$$

Exercícios

Exercícios

8. Calcule $\langle x \rangle$, $\langle p \rangle$, $\langle x^2 \rangle$ e $\langle p^2 \rangle$ para o n-ésimo estado estacionário do poço infinito. Verifique que o Princípio da Incerteza é satisfeito. Qual estado chega mais perto do limite da incerteza?

9. Uma partícula no poço infinito tem uma função de onda inicial dada pela seguinte combinação linear dos primeiros dois estados:

$$\Psi(x,0) = A[\psi_1(x) + \psi_2(x)]\,.$$

   (a) Normalize $\Psi(x,0)$, ou seja, ache A. O problema é fácil se você explorar a ortogonalidade de ψ_1 e ψ_2. Lembre que, normalizando para $t = 0$, a função continuará normalizada em qualquer instante t. Se você duvida, resolva o próximo item e integre $|\Psi(x,t)|^2$ em $0 \leq x \leq a$.
   (b) Encontre $\Psi(x,t)$ e $|\Psi(x,t)|^2$. Expresse seu resultado como uma função sinusoidal do tempo. Para simplificar, defina $\omega = \pi^2\hbar/2ma^2$.
   (c) Calcule $\langle x \rangle$. Repare que oscila com t. Qual é a frequência angular da oscilação?
   (d) Calcule $\langle p \rangle$ (há uma maneira rápida de resolver!).
   (e) Se você medisse a energia dessa partícula, que valores você poderia obter, e qual é a probabilidade de obter cada um deles? Encontre o valor esperado do hamiltoniano, $\langle H \rangle$. Como ele se compara com E_1 e E_2?

10. Suponha agora que, no problema anterior, $\Psi(x,0)$ envolva uma diferença relativa de fase (ϕ) entre os dois estados ψ_1 e ψ_2:

$$\Psi(x,0) = A[\psi_1(x) + e^{i\phi}\psi_2(x)]\,.$$

Encontre $\Psi(x,t)$, $|\Psi(x,t)|^2$ e $\langle x \rangle$, comparando com o Ex. 9. Estude os casos $\phi = \pi/2$ e $\phi = \pi$.

Encontrando os coeficientes C_n

- Como vimos, a solução geral é

$$\Psi(x,t) = \sum_m C_m \psi_m(x) e^{-iE_m t/\hbar}$$

  - em particular, digamos que a **condição inicial** (em $t = 0$) é alguma função $f(x)$ conhecida:

$$\Psi(x,0) = f(x) = \sum_m C_m \psi_m(x)$$

- Vamos usar o **truque de Fourier** para determinar os C_n:
  - multiplicando a equação acima por $\psi_n^*(x)$ e integrando (de 0 a a, no caso do poço infinito):

$$\int \psi_n^*(x) f(x)\, dx = \int \psi_n^*(x) \left[\sum_m C_m \psi_m(x) \right] dx$$

$$= \sum_m C_m \int \psi_n^*(x) \psi_m(x)\, dx$$

  - usando a ortonormalidade de $\{ \psi_n \}$:

$$\int \psi_n^*(x) f(x)\, dx = \sum_m C_m \delta_{mn} = C_n$$

    - veja que, na soma envolvendo o delta de Kronecker, apenas o termo com $n = m$ sobrevive

- Portanto, os C_n são dados por:

$$\boxed{C_n = \int \psi_n^*(x) f(x)\, dx}$$

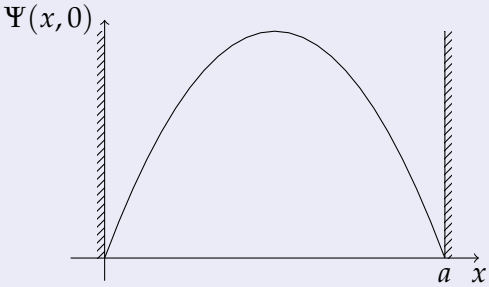
Exemplo

Exemplo de aplicação

- Uma partícula no poço quadrado infinito tem a seguinte função de onda inicial:

$$\Psi(x,0) = Ax(a-x) \qquad 0 \leq x \leq a$$

para alguma constante A. Fora do poço, $\Psi = 0$ em qualquer instante. Calcule $\Psi(x,t)$.



Solução

1. Inicialmente, normalize $\Psi(x,0)$ (vamos supor que A é real e positivo):

$$\int \Psi^*(x,0)\Psi(x,0)\,dx = A^2 \int_0^a x^2(a-x)^2 dx = 1$$

$$\Rightarrow A = \sqrt{\frac{30}{a^5}}$$

2. A seguir, calcule os C_n usando o truque de Fourier:

$$C_n = \int \psi_n^*(x)\Psi(x,0)\,dx$$

$$C_n = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\sqrt{\frac{30}{a^5}}x(a-x)dx$$

$$C_n = \frac{4\sqrt{15}}{(n\pi)^3}(1-\cos n\pi) = \begin{cases} 0\,, & n \text{ par} \\ 8\sqrt{15}/(n\pi)^3\,, & n \text{ ímpar} \end{cases}$$

3. E então monte a solução $\Psi(x,t) = \sum_n C_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$:

$$\boxed{\Psi(x,t) = \sum_{n=1,3,5,\ldots} \frac{8\sqrt{15}}{(n\pi)^3}\left[\sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)\right] e^{-(i\pi^2\hbar/2ma^2)n^2 t}}$$

Mais exercícios

Exercícios

11. Uma partícula num poço infinito tem a função de onda inicial

$$\Psi(x,0) = \begin{cases} Ax, & 0 \leq x \leq a/2 \\ A(a-x), & a/2 \leq x \leq a \end{cases}$$

    (a) Esboce $\Psi(x,0)$ e ache A.
    (b) Encontre $\Psi(x,t)$.
    (c) Qual é a probabilidade de uma medida da energia resultar em E_1?
    (d) Encontre o valor esperado da energia.

12. Uma partícula de massa m num poço infinito de largura a começa (em $t = 0$) na metade esquerda do poço, podendo ser encontrada em qualquer posição dessa região com a mesma probabilidade.
    (a) Qual é a função de onda inicial $\Psi(x,0)$? (Suponha que ela seja real, e não esqueça de normalizá-la!)
    (b) Qual é a probabilidade de uma medida da energia resultar em $\pi^2\hbar^2/2ma^2$?

Propriedade importante dos C_n

- Com a solução geral da equação de Schrödinger, calculamos a distribuição de probabilidades:

$$\Psi^*\Psi = \left(\sum_n C_n^* \, \psi_n^*(x) \, e^{+iE_n t/\hbar}\right) \left(\sum_m C_m \, \psi_m(x) \, e^{-iE_m t/\hbar}\right)$$

$$\Psi^*\Psi = \sum_n \sum_m C_n^* C_m \psi_n^*(x) \psi_m(x) \, e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar}$$

- Impondo a a normalização:

$$\int \Psi^*\Psi \, dx = \int \sum_n \sum_m C_n^* C_m \psi_n^*(x) \psi_m(x) \, \left(e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar}\right) \, dx = 1$$

$$\sum_n \sum_m C_n^* C_m \, \left(e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar}\right) \int \psi_n^*(x) \psi_m(x) \, dx = 1$$

- Com a ortonormalidade:

$$\sum_n \sum_m C_n^* C_m \, \left(e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar}\right) \delta_{mn} = 1$$

  - o delta de Kronecker "escolhe" apena o termo $m = n$ na segunda soma:

$$\sum_n C_n^* C_n = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{\sum_n |C_n|^2 = 1}$$

Observação útil

- Na primeira aula, demonstramos que a normalização da função de onda é independente do tempo.
- Portanto, é também verdade necessariamente que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,0)\Psi(x,0)\,dx$$

  - isso frequentemente simplifica o cálculo
- Vamos usar essa propriedade para calcular o valor esperado do operador hamiltoniano
  - lembrando que

$$\Psi(x,0) = \sum_n C_n \psi_n(x)$$

Valor esperado do hamiltoniano

- Da definição:

$$\langle H \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, dx = \int \Psi^*(x,0) \hat{H} \Psi(x,0) \, dx$$

$$\langle H \rangle = \int \left(\sum_n C_n^* \psi_n^*(x) \right) \hat{H} \left(\sum_m C_m \psi_m(x) \right) dx$$

$$\langle H \rangle = \sum_n \sum_m C_n^* C_m \int \psi_n^*(x) \hat{H} \psi_m(x) \, dx$$

- Com a equação de Schrödinger independente do tempo, $\hat{H}\psi_m(x) = E_m \psi_m(x)$:

$$\langle H \rangle = \sum_n \sum_m C_n^* C_m \int \psi_n^*(x) E_m \psi_m(x) \, dx$$

$$\langle H \rangle = \sum_n \sum_m C_n^* C_m E_m \int \psi_n^*(x) \psi_m(x) \, dx$$

- Ortonormalidade:

$$\langle H \rangle = \sum_n \sum_m C_n^* C_m E_m \delta_{mn}$$

$$\langle H \rangle = \sum_n C_n^* C_n E_n$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle H \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n}$$

O hamiltoniano e o valor médio das energias dos estados estacionários

$$\langle H \rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n$$

- $\Rightarrow$ **o valor esperado do operador hamiltoniano é a média das energias E_n dos estados estacionários**
  - $\langle H \rangle$ não depende do tempo
  - lembrando que a normalização impõe

$$\sum_n |C_n|^2 = 1$$

- Postulado fundamental:

$$\boxed{\text{Ao medir a energia, sempre obteremos um dos valores } E_n}$$

  - a energia é **quantizada**: é impossível medir um valor fora do conjunto $\{ E_n \}$!!!
- Com isso, podemos dizer que

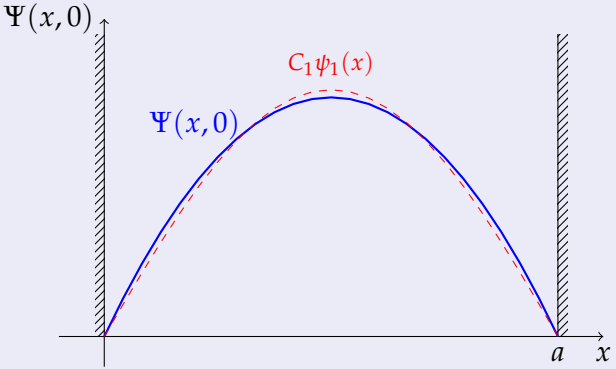
$$\boxed{|C_n|^2 \text{ é a probabilidade de uma medição da energia resultar em } E_n}$$

  - Se realizarmos a medida da energia em um grande número de sistemas idênticos ("réplicas"), a média dos valores obtidos será $\langle H \rangle$

Continuando com o mesmo exemplo

Exemplo

- No exemplo do slide 30, a função de onda inicial se parece muito com o estado fundamental $\psi_1(x)$, como mostra a figura abaixo:



Isso sugere que $|C_1|^2$ deve dominar. De fato,

$$|C_1|^2 = \left(\frac{8\sqrt{15}}{\pi^3}\right)^2 = 0{,}998555$$

Calcule o valor esperado do operador hamiltoniano e mostre que ele é um pouco maior que a energia do estado fundamental, E_1.

Solução

$$\langle H\rangle = \sum_n |C_n|^2 E_n$$

$$\langle H\rangle = \sum_{n=1,3,5,\ldots} \left[\frac{8\sqrt{15}}{(n\pi)^3}\right]^2 \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2ma^2}$$

$$\langle H\rangle = \frac{480\hbar^2}{\pi^4 ma^2} \sum_{n=1,3,5,\ldots} \frac{1}{n^4}$$

$$\boxed{\langle H\rangle = \frac{5\hbar^2}{ma^2}}$$

A energia do estado fundamental é

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

$$\Rightarrow \frac{\langle H\rangle}{E_1} = \frac{10}{\pi^2} = 1{,}01321$$

$\therefore \langle H\rangle$ é um pouco (1,321%) maior que E_1 devido aos estados excitados (todos com baixa probabilidade)