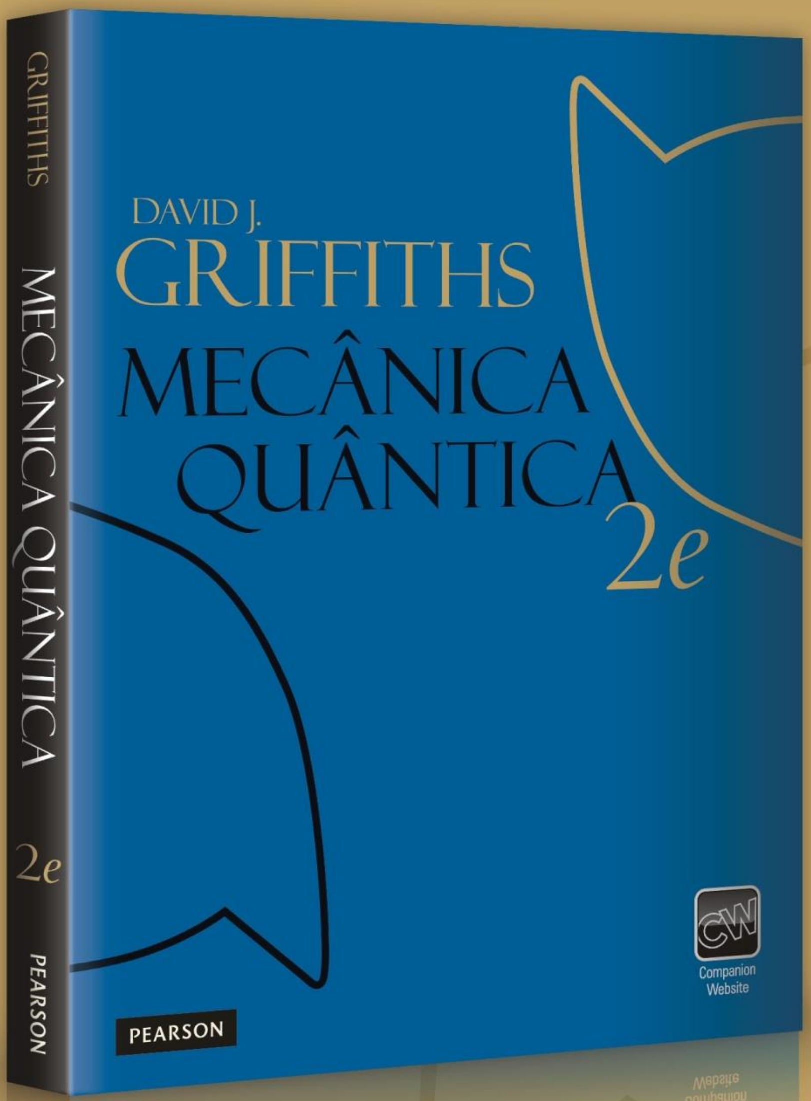
Onde encontrar o assunto*
dessa Aula?

Capítulo 2

Soluções da Eq. de Schrödinger



(*) Disponível na BV
link no e-Disciplinas

© 2011 Pearson. Todos os direitos reservados.

Equação de Schrödinger independente do tempo

2.1 Estados estacionários

$\Psi(x,t) = \varphi(t)\cdot\psi(x)$ *

Como *obter* ψ (*x*, *t*) na prática?

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

A equação de Schrödinger pode ser resolvida pelo método de **separação de variáveis**.* Para soluções separáveis temos:

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial\Psi}{\partial t} = \psi\frac{d\varphi}{dt}, \quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = \frac{d^2\psi}{dx^2}\varphi$$

(agora, derivadas *totais*), e a equação de Schrödinger fica

$$i\hbar\psi\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}\varphi + V\psi\varphi.$$

Ψ

Equação de Schrödinger independente do tempo

2.1 Estados estacionários

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

Ou, dividindo por $\psi\varphi$:

$$\left[i\hbar\frac{1}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V. \right] = E$$

Ψ

constante

Chamaremos de *E* a constante de separação. Então

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{iE}{\hbar}\varphi, \quad (1) \Rightarrow \boxed{\varphi(t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}}}$$

e

Eq. de Schrödinger independ. do tempo

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi.} \quad (2) \Rightarrow \boxed{\Psi(x,t) = \psi(x)\cdot e^{-iEt/\hbar}}$$

A separação das variáveis transformou uma equação diferencial *parcial* em duas equações diferenciais *ordinárias.*

Caso geral (3D) $\Rightarrow$ $\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r) \right\}$

Equação de Schrödinger independente do tempo

2.1 Estados estacionários

A primeira: $\boxed{\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}.}$

A segunda é chamada de **equação de Schrödinger independente do tempo**.

Mas o que há de tão interessante nessas soluções separáveis?

1. São **estados estacionários**.

$$|\Psi(x,t)|^2 = \Psi^* \Psi = |\psi(x)|^2$$

não varia no tempo

$\rho(x) = \psi^*(x)\,\psi(x)$

Densidade de probabilidade e valores esperados de observáveis são estacionários (n̄ variam no tempo)

Equação de Schrödinger independente do tempo

2.1 Estados estacionários

Energia total

A primeira: $\boxed{\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}.}$

A segunda é chamada de **equação de Schrödinger independente do tempo**.

Mas o que há de tão interessante nessas soluções separáveis?

✓ 1. São **estados estacionários**.

✓ 2. São estados de ***energia total definida***. $\Longrightarrow$

Constante

$$\underbrace{\hat{H}\psi = E\psi}_{\text{Eq. do tipo "autovalores"...}}$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

2.1 Estados estacionários

A primeira: $\boxed{\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}.}$

A segunda é chamada de **equação de Schrödinger independente do tempo**.

Mas o que há de tão interessante nessas soluções separáveis?

1. São **estados estacionários**.

2. São estados de ***energia total definida***.

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) \cdot e^{-iE_n t/\hbar}$$

↑ coef. a serem determinados.

3. A solução geral é uma **combinação linear** de soluções separáveis.

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

m $\longrightarrow$ v

elétron

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

$$p = mv$$

$$v = \frac{p}{m}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \underbrace{\frac{2mE}{\hbar^2}}_{k^2}\psi = 0 \qquad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \Rightarrow$$

$V = 0$

- $\psi_1(x) = Ae^{ikx}$ p/ direita — onda plana
- $\psi_2(x) = Be^{-ikx}$ esquerda

$$\Psi(x,t) = Ae^{ik\left(x - \frac{\hbar k}{2m}t\right)} + Be^{-ik\left(x + \frac{\hbar k}{2m}t\right)}$$

$$(x \pm vt) \Rightarrow v = \frac{\hbar k}{2m}$$

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

$$p = \hbar k$$

$$\hat{p}\cdot = -i\hbar\frac{d\cdot}{dx}, \quad \psi_1$$

$$\hat{p}\psi_1 = -i\hbar A(ik)e^{ikx}$$

$$\hat{p}\psi_1 = \hbar k\,\psi_1$$

$$\langle \hat{p}\rangle_{\psi_1} = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_1^*\hat{p}\psi_1 = \hbar k$$

$$\lambda \cdot \nu = v$$

$$\Downarrow$$

$$v_\varphi = \frac{\hbar k}{2m}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$E = h\nu$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 1: Partícula livre

A equação de Schrödinger independente do tempo diz que

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi,$$

ou

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \Psi(x,t) = Ae^{ik\left(x-\frac{\hbar k}{2m}t\right)} + Be^{-ik\left(x+\frac{\hbar k}{2m}t\right)} . \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} .$$

Na forma exponencial,

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}.$$

Incluindo a dependência de tempo padrão, exp $(-iEt/\hbar)$,

$$\Psi(x,t) = Ae^{ik\left(x-\frac{\hbar k}{2m}t\right)} + Be^{-ik\left(x+\frac{\hbar k}{2m}t\right)}.$$

Normalização

$$|\psi|^2 = \psi^* \psi \to \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 \, dx = 1$$

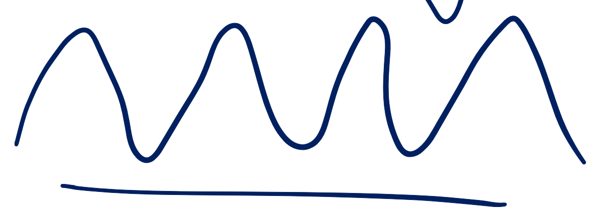
$$A^2 \int \underbrace{e^{-ikx} \cdot e^{ikx}}_{1} \, dx =$$

$$A^2 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx}_{\infty} = 1$$

$$\psi_1 = A e^{ikx}$$

$$\boxed{\psi_1 = A \,\mathrm{Sen}(kx)}$$

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



Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 1: Partícula livre

Os '*estados estacionários*' da partícula livre são ondas que se propagam.

A velocidade das ondas é

$$v_{\text{quântica}} = \frac{\hbar|k|}{2m} = \sqrt{\frac{E}{2m}}.$$

A velocidade *clássica* de uma partícula com energia *E* é dada por
$E = (1/2)mv^2$

$$v_{\text{clássica}} = \sqrt{\frac{2E}{m}} = 2v_{\text{quântica}}.$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 1: Partícula livre

A solução geral para a equação de Schrödinger dependente do tempo ainda é uma combinação linear de soluções separáveis (só que, dessa vez, é uma *integral* sobre a variável contínua *k* em vez de uma *soma* sobre o índice discreto *n*):

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t\right)} dk.$$

$$\left(x - \frac{\hbar k}{2m} t\right)$$

$\sim v$

Agora, essa função de onda *pode* ser normalizada (para $\phi(k)$ apropriado).

Pacote de onda – Ondas senoidais se estendem ao infinito (não localizadas) e não são normalizáveis.

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 1: Partícula livre

Como determinar $\phi(k)$ para que o resultado coincida com a função de onda inicial:

$$\Psi(x,0)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\phi(k)e^{ikx}\,dk.$$

Teorema de Plancherel

$$f(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}F(k)e^{ikx}\,dk \Leftrightarrow F(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)e^{-ikx}\,dx.$$

F(k) é chamada de **transformada de Fourier** de $f(x)$; $f(x)$ é a **transformada de Fourier inversa** de $F(k)$. Assim, a solução do problema quântico genérico para a partícula livre é

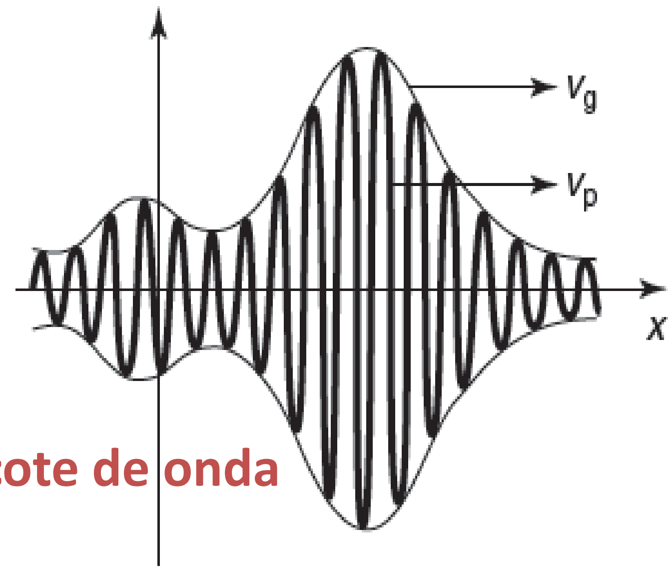
$$\Psi(x,t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\phi(k)e^{i\left(kx-\frac{\hbar k^2}{2m}t\right)}dk$$

, com

$$\phi(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi(x,0)e^{-ikx}\,dx.$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 1: Partícula livre



Um pacote de onda

O "envelope" se move na velocidade grupo; as ondulações se movem na velocidade de fase

A ideia principal é a seguinte: um pacote de onda é uma sobreposição de funções senoidais cuja amplitude é modulada por $\phi(k)$.

O que corresponde à velocidade da partícula não é a **velocidade de fase**, mas, sim, a **velocidade de grupo**, que, dependendo da natureza das ondas, pode ser maior, menor ou igual à velocidade das ondulações que a compõe.

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

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

$\psi(x)=0$, $x<0,\ x>a$

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

Fora do poço, $\psi(x) = 0$. *Dentro* do poço, em que $V = 0$, a equação de Schrödinger independente do tempo diz que

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-k^2\psi, \qquad \text{onde } k\equiv\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}.$$

Essa é uma equação clássica de **oscilador harmônico simples**; a solução geral é

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

$\psi(0)=B\to 0$

$\psi(a)=A\,\text{Sen}(ka)=0$

em que A e B são constantes arbitrárias.

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

Essas constantes são fixadas pelas **condições de contorno** do problema.
Quais *são* as condições de contorno apropriadas para $\psi(x)$?

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

Essas constantes são fixadas pelas **condições de contorno** do problema. Quais *são* as condições de contorno apropriadas para $\psi(x)$?

A continuidade de $\psi(x)$ exige que

$$\Rightarrow \quad \psi(0) = \psi(a) = 0,$$

$ka = n\pi \; ; \quad n = 1, 2, 3$

$B = 0$ e, portanto,

$$\boxed{\psi(x) = A \operatorname{sen} kx.}$$

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

$$\boxed{\psi(x) = A \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right)}$$

sen $(ka) = 0$, o que significa que

$$\Rightarrow \quad ka = 0, \pm\pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \ldots$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

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

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

Assim, as soluções *distintas* são $k_n = \frac{n\pi}{a}$, com $n = 1, 2, 3, \ldots$

As condições de contorno em *x* = *a* não determinam a constante *A*, mas, sim, a constante *k* e, portanto, os valores possíveis de *E*:

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

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

Para calcular *A*, *normalizamos* ψ:

$$\int_0^a |A|^2 sen^2(kx)\,dx = |A|^2 \frac{a}{2} = 1, \text{ então } |A|^2 = \frac{2}{a}.$$

Dentro do poço as soluções são

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

Equação de Schrödinger independente do tempo

$\psi_n(x)$

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

As primeiras soluções se parecem com as ondas estacionárias em uma corda de comprimento *a*; ψ_1, que carrega a menor energia e é chamada de **estado fundamental**, e os outros, cujas energias aumentam proporcionalmente a n^2, são chamados de **estados excitados**.

1. São alternadamente **par** e **ímpar** em relação ao centro do poço.

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

As primeiras soluções se parecem com as ondas estacionárias em uma corda de comprimento a; ψ_1, que carrega a menor energia e é chamada de **estado fundamental**, e os outros, cujas energias aumentam proporcionalmente a n^2, são chamados de **estados excitados**.

1. São alternadamente **par** e **ímpar** em relação ao centro do poço.

2. Conforme você ganha energia (energia aumenta), cada estado sucessivo ganha mais um **nó** (cruzamento zero).

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

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

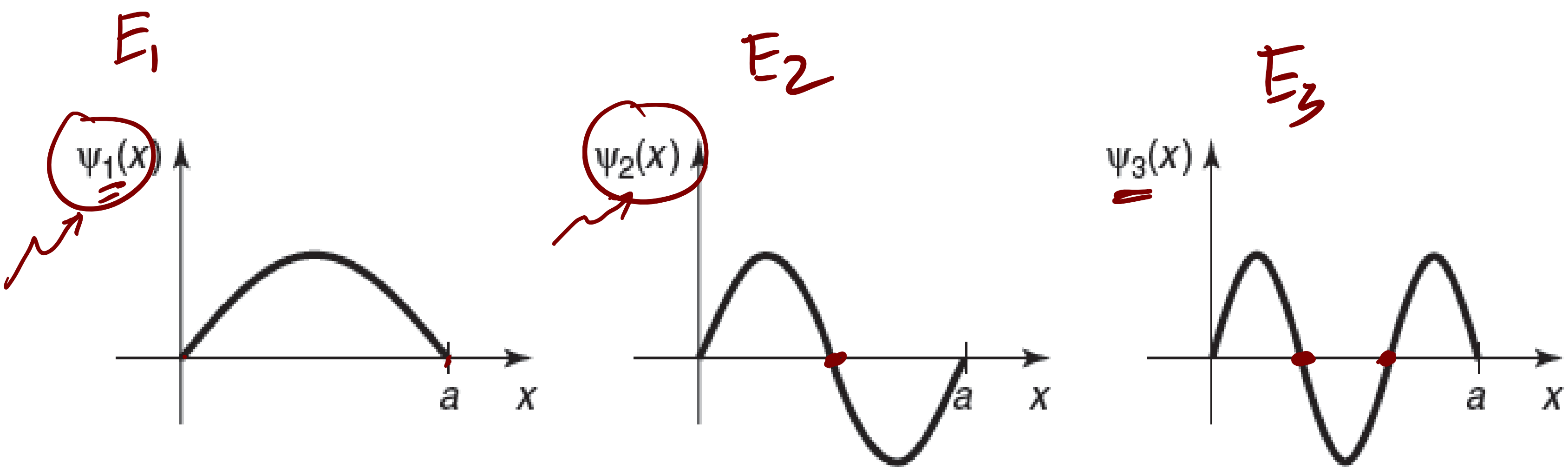


FIGURA 2.2 Os primeiros três estados estacionários do poço quadrado infinito (Equação 2.28).

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \longrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^*(x)\,\psi_2(x)\,dx = 0$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

As primeiras soluções se parecem com as ondas estacionárias em uma corda de comprimento *a*; ψ_1, que carrega a menor energia e é chamada de **estado fundamental**, e os outros, cujas energias aumentam proporcionalmente a n^2, são chamados de **estados excitados**.

1. São alternadamente **par** e **ímpar** em relação ao centro do poço.

2. Conforme você ganha energia (energia aumenta), cada estado sucessivo ganha mais um **nó** (cruzamento zero). *O estado fundamental não tem nó*.

3. Eles são mutuamente **ortogonais.**

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

Podemos combinar ortogonalidade e normalização em uma só afirmação:

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

em que δ_{mn} (a chamada **delta de Kronecker**) é definida de maneira comum,

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

Dizemos, então, que as ψ são **ortonormais**.

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

4. Elas são **completas** no sentido de que qualquer *outra* função, *f*(*x*), pode ser expressa como uma combinação linear delas:

$$f(x)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sum_{n=1}^{\infty}c_n\,\mathrm{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right).$$

Essas quatro propriedades são extremamente poderosas, e não apenas especiais ao poço quadrado infinito.

Os estados estacionários do poço quadrado infinito são, evidentemente

$E_n/\hbar$

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

Equação de Schrödinger independente do tempo

$$e^{-iE_nt/\hbar}$$

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

A maioria das soluções gerais para a equação de Schrödinger (dependente do tempo) é uma combinação linear de estados estacionários:

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i(n^2\pi^2\hbar/2ma^2)t}.$$

Posso encaixar qualquer função de onda inicial prescrita, $\psi(x, 0)$, fazendo uma escolha apropriada de coeficientes $\boldsymbol{c}_\mathbf{n}$:

$$\Psi(x,0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x).$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

A completude das ψ garante que sempre posso expressar $\Psi(x, 0)$ dessa maneira, e a ortonormalidade delas permite o uso do "*truque de Fourier*" para determinar os coeficientes reais:

$$c_n = \int \psi_n^*(x)\, f(x)\, dx$$

$$c_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a \mathrm{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \Psi(x,0)\, dx.$$

Assim se faz: dada a função de onda inicial, $\Psi(x, 0)$, primeiro calculamos os coeficientes da expansão $\boldsymbol{c_n}$ e depois os utilizamos para obter $\Psi(x, t)$. Armados com a função de onda, podemos calcular quaisquer quantidades dinâmicas de interesse. E esse mesmo ritual se aplica a *qualquer* potencial; as únicas coisas que mudam são as formas funcionais de ψ e a equação para as energias permitidas.

Equação de Schrödinger independente do tempo

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

Vagamente falando, c_n indica a 'quantidade de ψ_n contida em ψ'.

É claro que a *soma* dessas probabilidades deve ser 1,

$$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1.$$

De fato, isso decorre da normalização de ψ

$$1 = \int |\Psi(x,0)^2| dx = \int \left(\sum_{m=1}^{\infty} c_m \psi_m(x)\right)^* \left(\sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x)\right) dx$$

$$= \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} c_m^* c_n \int \psi_m(x)^* \psi_n(x) dx$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty} c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2.$$

Equação de Schrödinger independente do tempo

$\langle x \rangle_{\psi_1}$

$\langle p \rangle_{\psi_1}$

Exemplo 2: Poço quadrado infinito

Além disso, o valor esperado de energia deve ser

$$\langle H \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n,$$

e a equação de Schrödinger independente do tempo diz que

$$\mathrm{H}\psi_n = \mathrm{E}_n \psi_n,$$

portanto,

$$\langle H \rangle = \int \Psi^* H \Psi \, dx = \int \left(\sum c_m \psi_m\right)^* H \left(\sum c_n \psi_n\right) dx$$
$$= \sum \sum c_m^* c_n E_n \int \psi_m^* \psi_n \, dx = \sum |c_n|^2 E_n.$$

trata-se de uma manifestação da **conservação de energia** na mecânica quântica.

$$\boxed{\psi = A\,\mathrm{sen}\left(\frac{\pi n}{a}x\right)} \rightarrow \underline{0 \le x \le a}\ ;\ \forall x \rightarrow \psi(x) = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi\, dx$$

$$\rightarrow \int_0^a \underbrace{A^2 \mathrm{sen}^2\left(\frac{\pi n}{a}x\right)}\, dx = A^2 \int_0^a \mathrm{sen}^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx$$

$$\underline{\mathrm{sen}^2 u = (1 - \cos 2u)/2}$$

$$\frac{A}{2}\int_0^a \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)\right) dx$$

$$\boxed{u = \frac{2\pi}{a}x}$$

$$du \ldots$$

$$\rightarrow \frac{A^2}{2}\int_0^a dx \qquad \rightarrow -\frac{A^2}{2}\int_0^a \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx$$

$$\cos u$$

$$\left(\frac{A^2}{2}\cdot a\right) \qquad \cancel{\frac{A^2}{2}\cdot\frac{a}{2\pi}\cdot \mathrm{sen}\,u}\Big|_0^{2\pi} = 0$$

$$\rightarrow \frac{A^2}{2}\cdot a = 1 \Rightarrow A^2 = \frac{2}{a} \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

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

Demonstrar que $E > V_{min}$ p/ $V(x)$ p/ cada solução normalizável da eq. de Schrödinger indep. do tempo. $\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$

Qual é o equivalente clássico p/ essa situação?

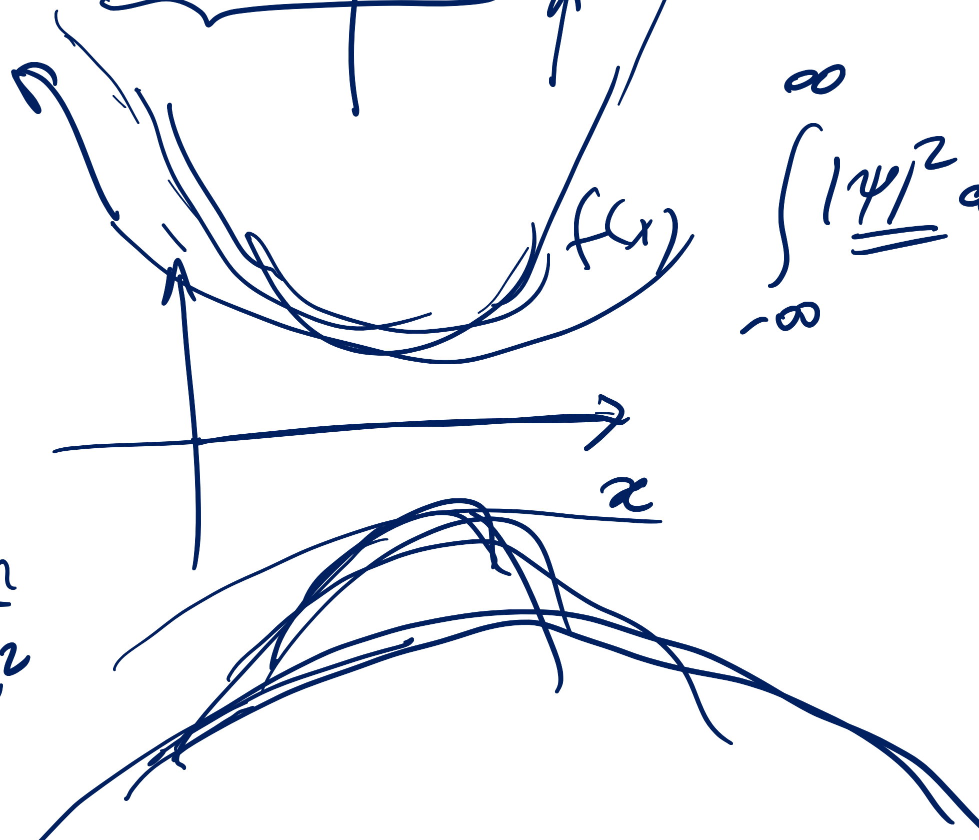
$\Rightarrow$ Dica: $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) = \frac{2m}{\hbar^2}\left[V(x) - E\right]\psi$

$\frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2} \leq 0$

Se $E < V_{min}$

$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx$

$f(x)$



$\frac{df}{dx} \to \frac{d^2f}{dx^2}$