

Valores esperados

Variáveis *nítidas* e variáveis *difusas*.

Nítida → energia de um estado estacionário

Difusa → posição, por exemplo.

Sistema com N (grande) partículas descritas pela mesma $\psi(x)$

Medida	Posição	Medida	Posição	Medida	Posição
1	$x_1 = 2.5$	7	$x_7 = 8.0$	13	$x_{13} = 4.2$
2	$x_2 = 3.7$	8	$x_8 = 6.4$	14	$x_{14} = 8.8$
3	$x_3 = 1.4$	9	$x_9 = 4.1$	15	$x_{15} = 6.2$
4	$x_4 = 7.9$	10	$x_{10} = 5.4$	16	$x_{16} = 7.1$
5	$x_5 = 6.2$	11	$x_{11} = 7.0$	17	$x_{17} = 5.4$
6	$x_6 = 5.4$	12	$x_{12} = 3.3$	18	$x_{18} = 5.3$

$$\bar{x} = \frac{(2.5 + 3.7 + 1.4 + \dots + 5.4 + 5.3)}{18} = 5.46$$

$$1.4 \left(\frac{1}{18}\right) + 2.5 \left(\frac{1}{18}\right) + \dots + 5.4 \left(\frac{3}{18}\right) + 6.2 \left(\frac{2}{18}\right) + \dots + 8.8 \left(\frac{1}{18}\right) = 5.46$$

Fazer Ex. 5-8,
Eisberg, pág. 190

$$\bar{x} = \sum x P_x \quad \Rightarrow \quad \bar{x} = \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx \equiv \frac{\int x P(x) dx}{\int P(x) dx} = \frac{\int \psi^* x \psi dx}{\int \psi^* \psi dx}$$

No caso geral de uma função de x : $\bar{f}(x) = \langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{f}(x) \psi(x) dx$

No caso particular de $V(x)$, temos:

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

Ou, caso de $V(x,t)$, temos (pois todas as medidas são consideradas no

mesmo t):
$$\bar{V}(x,t) = \langle V(x,t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,t) V(x,t) \psi(x,t) dx$$

Podemos determinar o desvio padrão de uma variável:
$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N}}$$

$$\frac{\sum (x_i)^2}{N} - 2\bar{x} \frac{\sum x_i}{N} + \bar{x}^2 \sum \frac{1}{N} = \langle x^2 \rangle - 2\bar{x}\bar{x} + \bar{x}^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

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

Nítida $\Rightarrow \Delta x = 0$

No caso de outras grandezas dinâmicas, como E e p :

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

Mas temos que expressar o integrando como função de x . Classicamente podemos escrever p como função de x , mas quanticamente não podemos, por causa do princípio da incerteza.

Voltemos ao caso da partícula livre:

$$\Psi(x,t) = \cos(kx - \omega t) + i \operatorname{sen}(kx - \omega t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial x} = -k \operatorname{sen}(kx - \omega t) + ik \cos(kx - \omega t) = ik \Psi(x,t)$$

Como $k = \frac{p}{\hbar} \Rightarrow \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p \Psi(x,t) \Rightarrow p \Psi(x,t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}$

Assim, temos uma associação entre p e o operador diferencial $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{No caso da energia:}$$

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \omega \operatorname{sen}(kx - \omega t) - i\omega \cos(kx - \omega t) = -i\omega \Psi(x,t)$$

Como $E = \hbar\omega$, temos: $E \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$

Portanto o operador $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$.

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

podemos substituir os operadores e: $\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + V(x,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, que nos devolve a eq. de Schrödinger.

EXEMPLO 5-8

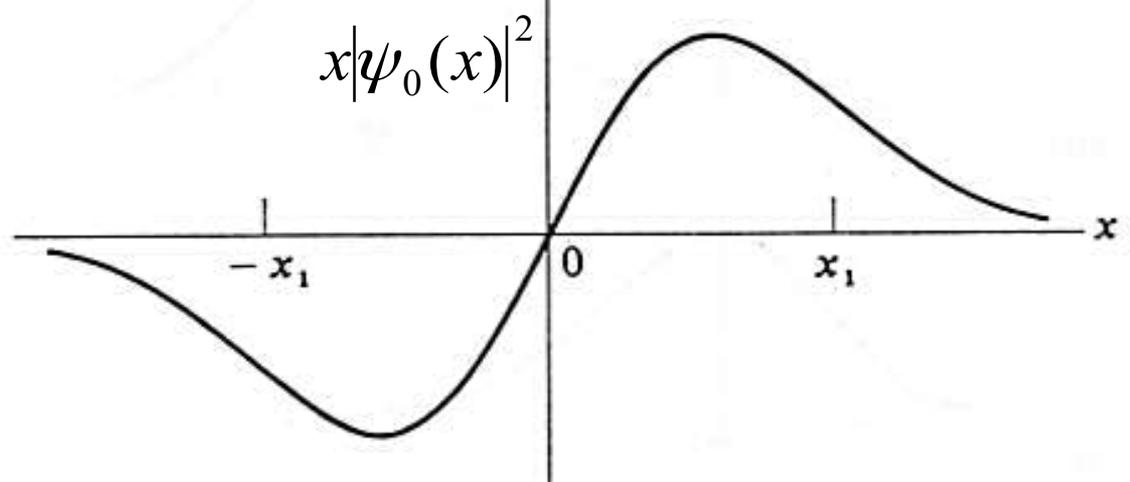
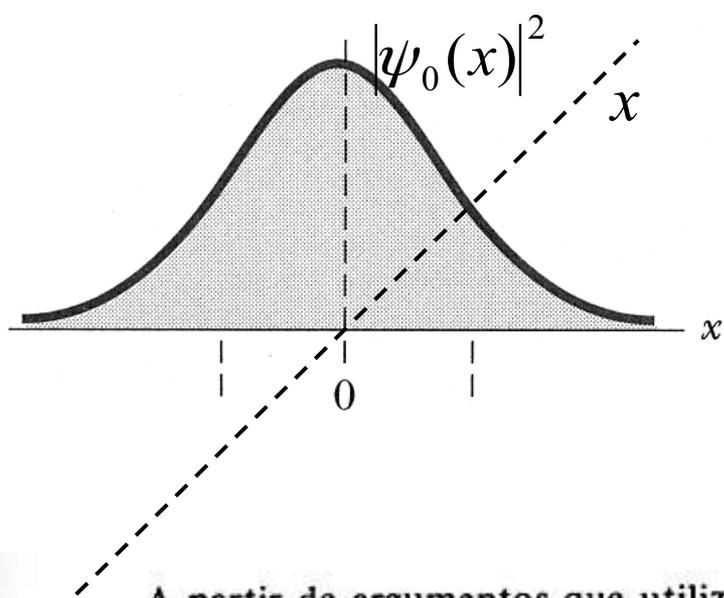
Determine \bar{x} para uma partícula no estado de menor energia do oscilador harmônico simples, usando a função de onda e a densidade de probabilidade consideradas nos exemplos anteriores.

Vemos imediatamente das figuras 5-3 e 5-4 que $\bar{x} = 0$. A razão disto é que \bar{x} é o valor médio de x , com a média calculada usando-se um peso $\Psi^* \Psi$, que é simétrico em torno de $x = 0$; para cada possibilidade de observarmos um certo valor de x , há uma possibilidade exatamente igual de observarmos o valor $-x$. O comportamento da partícula no oscilador é simétrico em relação ao ponto de equilíbrio em $x = 0$, de forma que $\bar{x} = 0$.

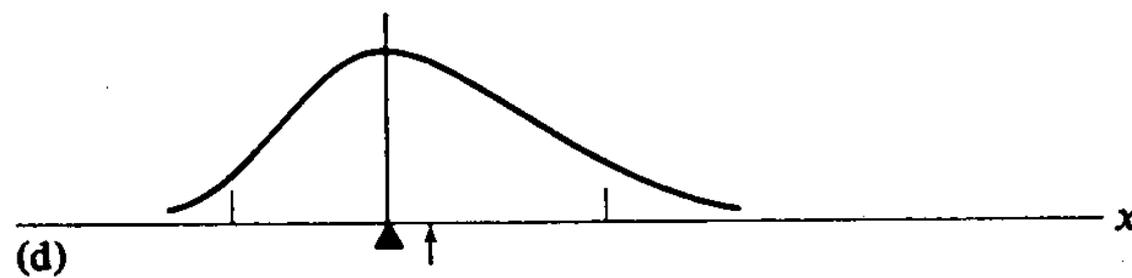
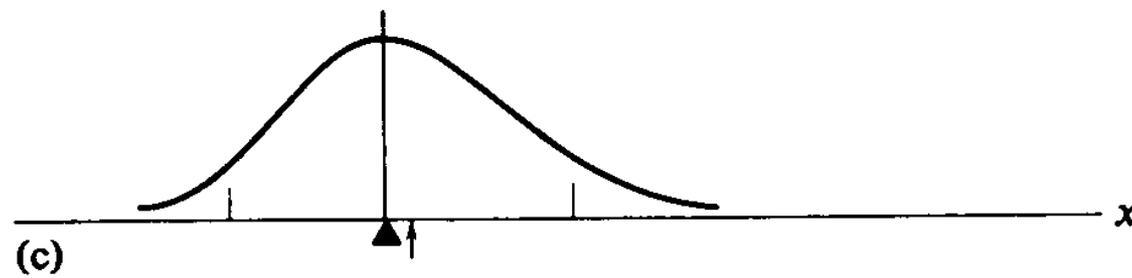
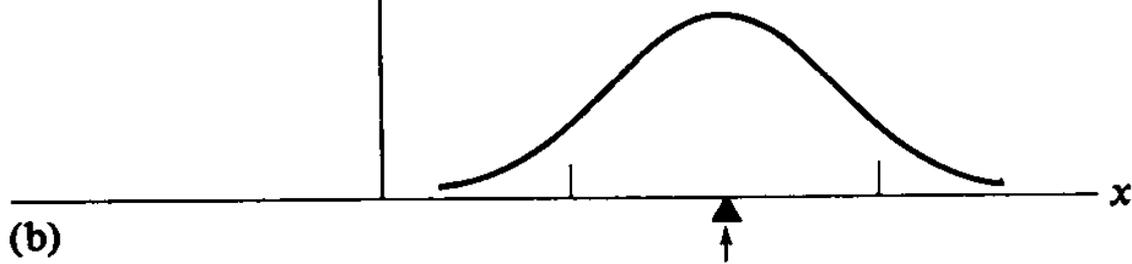
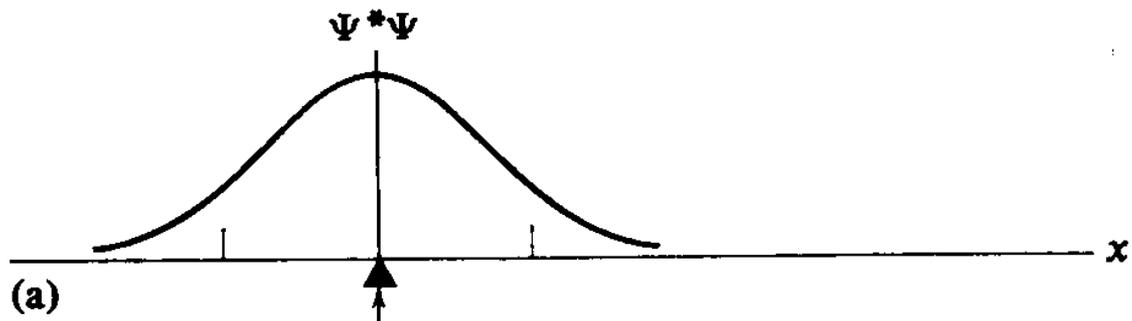
De maneira mais formal, temos

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi dx$$

onde o fator $\Psi^* \Psi$ no integrando está desenhado nas figuras 5-3 e 5-4. Mas este fator é uma função par de x , e o outro fator do integrando é o próprio x , que é uma função ímpar de x . Assim todo o integrando é uma *função ímpar* de x . Ou seja, seu valor em um dado x é exatamente igual ao negativo de seu valor em $-x$, como está ilustrado na figura 5-5. Segue-se disto que a integral dá zero, já que para cada contribuição para o seu valor total obtida de um elemento do eixo x em algum x existe uma contribuição com sinal trocado que a compensa, de um elemento correspondente em $-x$.



A partir de argumentos que utilizam um sistema de coordenadas no qual a origem do eixo x é escolhida como sendo o ponto de equilíbrio do oscilador, concluímos que \bar{x} está no ponto de equilíbrio, como está indicado na figura 5-6a; mas esta conclusão é verdadeira, independentemente da escolha da origem. Isto é, se o ponto de equilíbrio do oscilador estiver localizado à direita da origem, $\Psi^* \Psi$ ainda estará centrada no ponto de equilíbrio, de forma que \bar{x} está localizado neste ponto, como indicado na figura 5-6b. A razão para isto é que o comportamento do oscilador ainda é simétrico em torno de seu ponto de equilíbrio. Se distorcermos o oscilador, fazendo com que a força restauradora fique mais forte em um sentido do que em outro, esta simetria é destruída. (Não será mais um oscilador harmônico.) Então $\Psi^* \Psi$ vai perder sua simetria, e \bar{x} será deslocado do ponto de equilíbrio. Nas figuras 5-6c e 5-6d são mostrados exemplos dessa situação. ▲

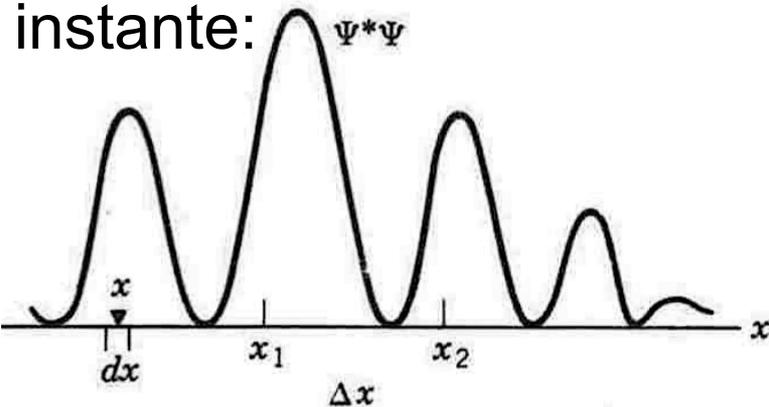


Propriedades das autofunções

A interpretação probabilística de Born identifica o quadrado do módulo da função de onda, $|\Psi|^2$, com a densidade de probabilidade de um sistema descrito pela função de onda Ψ .

Uma partícula em movimento unidimensional tem, então, uma densidade de probabilidade dada por: $P(x,t) = |\Psi(x,t)|^2$. Nota-se que $|\Psi(x,t)|^2$ pode apresentar variação no tempo.

Um comportamento possível para $P(x)$ em um determinado instante:



A probabilidade de se encontrar a partícula no intervalo dx em torno de x é: $P(x,t)dx = |\Psi(x,t)|^2 dx$.

No caso de um intervalo finito, temos que calcular a integral:

$$\int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x,t)|^2 dx$$

Propriedades das autofunções

A probabilidade total de encontrar a partícula em todo o espaço (1D) é determinada estendendo-se o intervalo de integração:

$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx$ Note que $\Psi(x,t)$ deve ser uma função localizada para garantir a convergência da integral.

Note também que a magnitude de Ψ não é determinada pela solução da eq. de Schrödinger, uma vez que qualquer solução, Ψ , multiplicada por uma constante também é solução.

A integral da probabilidade é usada para remover essa arbitrariedade: uma função de onda é chamada de *normalizada* se satisfizer a seguinte condição:

A condição de normalização implica que a partícula tem

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

probabilidade 1 de ser encontrada em algum lugar do espaço.

Propriedades das autofunções

A densidade de probabilidade permite uma possível dependência temporal do comportamento local da probabilidade. Isso sugere que se introduza uma nova quantidade local que representa o *fluxo* de probabilidade.

Vamos supor o caso de uma partícula livre, $V = 0$. Consideremos as equações que $\Psi(x,t)$ e $\Psi^*(x,t)$ devem obedecer:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{e} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} = -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} .$$

Note que ambas as equações são relacionadas pela conjugação complexa. Vamos usá-las para analisar a dependência temporal da densidade de probabilidade da partícula livre:

$$\frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi = \Psi^* \left(-\frac{\hbar}{2im} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\hbar}{2im} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \right) \Psi$$

Propriedades das autofunções

$$\begin{aligned}\frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} &= \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi = \Psi^* \left(-\frac{\hbar}{2im} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{\hbar}{2im} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \right) \Psi = \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \right]\end{aligned}$$

Podemos reescrever essa igualdade como:

$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) + \frac{\partial}{\partial x} J(x,t) = 0$ introduzindo a *densidade de corrente de probabilidade*, que representa um *fluxo de probabilidade*.

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

Assim a equação anterior representa uma equação de conservação da probabilidade, análoga à da carga no eletromagnetismo: $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r},t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r},t) = 0$

Propriedades das autofunções

A conservação da probabilidade pode ser colocada na forma integral ao considerarmos a probabilidade de encontrar a partícula em um intervalo finito $x_2 - x_1 = \Delta x$.

A taxa de variação dessa quantidade é dada por:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \int_{x_1}^{x_2} P(x,t) dx &= \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial t} P(x,t) dx = \\ &= - \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial}{\partial x} J(x,t) dx = -[J(x_2,t) - J(x_1,t)] = J(x_1,t) - J(x_2,t)\end{aligned}$$

Este resultado representa o fluxo líquido de probabilidade para dentro do intervalo Δx .

Os resultados obtidos para 1D podem ser generalizados para 3D.

Condição de normalização da função de onda

$$\int_V \rho(\vec{r}, t) dV = \int_V \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) dV = 1 \quad (V \rightarrow \infty)$$

Ou seja, a partícula deve ser encontrada em algum lugar do espaço.

No entanto, a conservação de probabilidade requer que essa normalização não dependa do tempo:

$\frac{d}{dt} \left[\int_V \rho(\vec{r}, t) dV \right] = 0$, mas pela equação de continuidade da probabilidade,

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho(\vec{r}, t) dV = \int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) dV = \int_V -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) dV$$

Aplicando o teorema da divergência, vem:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho(\vec{r}, t) dV = - \oint_S \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}$$


onde S é uma superfície de raio infinitamente grande, que envolve o volume V .

Condição de normalização da função de onda

Como a densidade de corrente de probabilidade,

$$\vec{J} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \vec{\nabla} \Psi^* - \Psi^* \vec{\nabla} \Psi),$$

a conservação só será satisfeita se a função de onda se anular na superfície S :

$$\Psi(x = \pm\infty, y = \pm\infty, z = \pm\infty) = 0 \Rightarrow \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = 0$$

E $\psi(x)$ deve satisfazer à equação de Schrödinger independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$