

Instituto de Física USP

Física V – Aula 30

Professora: Mazé Bechara

Aula 30 – Tópico IV - Postulados e equação básica da Mecânica quântica

1. Os postulados básicos da Mecânica Quântica e a interpretação probabilística de Max Born. A equação de Schroedinger para a partícula em movimento não relativístico.
2. Propriedades das funções de onda decorrentes da interpretação probabilística de Max Born.
3. Uma função de onda de partícula material – exemplo.

Tópico IV – A Mecânica Quântica (ondulatória) de Schroedinger

- “Anyone at present in this room has a finite chance of leaving it without opening the door - or, of course, without being thrown out the window” - George Gamow
- Conteúdo resumido (veja o conteúdo detalhado no Guia)
- IV.1. Bases da mecânica quântica em forma de postulados.
- IV.2 A equação de Schroedinger dependente do tempo ou a equação para a função de onda da partícula no espaço - tempo: a equação geral da mecânica quântica e a equação dos estados estacionários para os potenciais conservativos.
- IV.3 Soluções das autofunções de energia de estados ligados da partícula sujeita a potenciais unidimensionais.
- IV.4 A possibilidade de transições nos estados mistos – estados não estacionários O valor médio e o valor medido da energia dos estados mistos.
- IV.5 Solução da equação de auto-estado para uma partícula livre e estados não ligados em movimentos unidimensionais. Os coeficientes de incidência, reflexão e transmissão.
- IV.6 Uma partícula em movimento em uma caixa tridimensional de potencial infinito – a degenerescência em energia.
- IV.7 A equação de Schroedinger para potenciais centrais (tridimensionais). O átomo de H.

Mecânica Ondulatória para a partícula: *A Interpretação Estatística de Max Born*

Ref. Enge, Wehr & Richards - Introduction to Atomic Physics

Postulado 01: o estado dinâmico de uma partícula pode ser descrito por uma **função de onda espaço-temporal** $\Psi(\vec{r}, t)$ que permite extrair **informações** sobre a dinâmica da partícula.

Postulado 02: O que tem significado físico direto não são as funções de onda espaço-temporais $\Psi(\vec{r}, t)$, que podem até ser funções imaginárias. **O significado físico está na grandeza** $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$.

O módulo ao quadrado da função de onda se relaciona com a **densidade de probabilidade**, ou seja, no caso de movimentos tridimensionais vale a relação:

$$\rho(x, y, z, t) = \frac{dP(\vec{r}, t)}{dV} = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)$$

$dP(\vec{r}, t)$ é a probabilidade de **uma única** partícula estar na posição $\vec{r}$, dentro do volume $dV = dx dy dz$ (em coordenadas cartesianas), no instante t , por unidade de dV .

Mecânica Ondulatória para a partícula: A Interpretação Estatística ee Max Born

Ref. Enge, Wehr & Richards - Introduction to Atomic Physics

Analogamente, para os movimentos **bidimensional e unidimensional** a relação do módulo ao quadrado da função de onda é com a densidade superficial e a densidade linear de probabilidade, **respectivamente**:

$$\sigma(x, y, t) = \frac{dP(\vec{r}, t)}{dA} = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)$$

$$\lambda(x, t) = \frac{dP(x, t)}{dx} = |\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t)$$

Postulado 3. Há uma outra função de onda que também define **o estado dinâmico** da partícula e a função de onda momento linear-temporal $\Phi(\vec{p}, t)$ que **analogamente tem seu quadrado do módulo definido por**:

$$\rho(p_x, p_y, p_z, t) = \frac{dP(\vec{p}, t)}{d\vec{p}} = |\Phi(\vec{p}, t)|^2 = \Phi^*(\vec{p}, t)\Phi(\vec{p}, t)$$

probabilidade da partícula ter momento linear $\vec{p}$, dentro do volume $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$, por unidade de $d\vec{p}$.

Mecânica Ondulatória Para A Partícula: A Interpretação Estatística De Max Born

Ref. Enge, Wehr & Richards - Introduction to Atomic Physics

Postulado 4. As funções de onda $\Psi(\vec{r}, t)$ e $\Phi(\vec{p}, t)$ são a transformada de Fourier uma da outra, ou seja, ao se conhecer uma a outra pode ser determinada pela transformada de Fourier. **O vínculo entre as duas funções de onda vem das relações de incerteza**, que relaciona a indeterminação de cada coordenada com o momento linear naquela direção.

Postulado 5. Quando se descreve a dinâmica da partícula pelas funções de onda espaço real $\Psi(\vec{r}, t)$ **as grandezas físicas que dependem somente da posição são representadas pelas mesmas funções que na Física clássica.**

Mecânica Ondulatória Para A Partícula: A Interpretação Estatística De Max Born

Ref. Enge, Wehr & Richards - Introduction to Atomic Physics

Postulado 6a. Quando utilizadas as funções espaço-temporais, o momento inear deve ser representada por operador diferencial:

Vetorialmente:
$$\hat{\vec{p}} = \hat{p}_x \vec{i} + \hat{p}_y \vec{j} + \hat{p}_z \vec{k} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} - i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} - i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}$$

Em Componentes:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

Mecânica Ondulatória Para A Partícula: A Interpretação Estatística De Max Born

Ref. Enge, Wehr & Richards - Introduction to Atomic Physics

Razão dos Postulados 6a: O valor esperado ou valor médio do momento linear obedece à seguinte relação:

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle &= \iiint_{\text{todop}_x, p_y, p_z} (p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k}) |\phi(\vec{p}, t)|^2 dp_x dp_y dp_z = \\ &= \iiint_{\text{todoespaço}} \psi^*(\vec{r}, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} - i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} - i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) \psi(\vec{r}, t) dx dy dz \end{aligned}$$

Interpretação física: a média é o resultado que a teoria prevê para várias medidas da grandeza física no mesmo estado quântico.

Mecânica Ondulatória Para A Partícula: A Interpretação Estatística De Max Born

Ref. Enge, Wehr & Richards - Introduction to Atomic Physics

Postulado 6b. As grandezas físicas que dependem da velocidade também **devem ser representadas por operadores construídos a partir das expressões clássicas que definem a grandeza física, substituindo o momento linear pelo operador diferencial acima.**

Exemplo: Energia cinética:

$$\begin{aligned} E_c &\leftrightarrow \hat{E}_c = \frac{\hat{p}^2}{2m} \\ \hat{E}_c &= \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} - i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} - i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) \cdot \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} - i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} - i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \right) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \end{aligned}$$

Mecânica Ondulatória Para A Partícula: A Interpretação Estatística De Max Born

Ref. Enge, Wehr & Richards - Introduction to Atomic Physics

Razão dos Postulados 6b: O valor esperado ou valor médio de grandezas físicas que dependem do momento linear **obedecem às seguintes relações, quando usado o operador momento linear** (das transparências anteriores):

Grandeza vetorial:

$$\langle \vec{f}(\vec{p}) \rangle = \iiint_{\text{todop}_x p_y p_z} |\phi(\vec{p}, t)|^2 \vec{f}(\vec{p}) dp_x dp_y dp_z = \iiint_{\text{todoespaço}} \psi^*(\vec{r}, t) \hat{\vec{f}}(\vec{p}) \psi(\vec{r}, t) dx dy dz$$

Grandeza Escalar:

$$\langle f(\vec{p}) \rangle = \iiint_{\text{todop}_x p_y p_z} |\phi(\vec{p}, t)|^2 f(\vec{p}) dp_x dp_y dp_z = \iiint_{\text{todoespaço}} \psi^*(\vec{r}, t) \hat{f}(\vec{p}) \psi(\vec{r}, t) dx dy dz$$

Interpretação física: a média é o resultado que a teoria prevê para várias medidas das grandezas físicas, no mesmo estado quântico.

Mecânica Ondulatória Para A Partícula: A Interpretação Estatística De Max Born

Ref. Enge, Wehr & Richards - Introduction to Atomic Physics

Postulado 7. Se a grandeza física depender **da posição e do momento linear**, como por exemplo, o momento angular, **vale a mesma regra de construção de operador da grandeza física**, e o operador dependerá de posição e de operadores diferenciais de posição.

Para casa: Determine o operador momento angular!

$$\begin{aligned}\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} &= (x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}) \times \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} - i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} - i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \vec{k}\right) = \\ &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}\right) \vec{i} - i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}\right) \vec{j} - i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}\right) \vec{k}\end{aligned}$$

Obs. nessa disciplina só usaremos a função de onda no espaço real $\Psi(r,t)$ já que trabalharemos com a mecânica quântica no formalismo de Schroedinger (Aguarde!).

Mecânica Ondulatória Para A Partícula: A Interpretação Estatística De Max Born

Ref. Enge, Wehr & Richards - Introduction to Atomic Physics

Postulado 8: Quando uma grandeza física (F) (obedece a equação do tipo:

$$\hat{F}(\vec{r}, \vec{p})\Psi(\vec{r}, t) = f_0\Psi(\vec{r}, t)$$

e a constante f_0 for real, se interpreta que a grandeza física F no estado descrito pela função de onda Ψ é uma constante de movimento, ou seja, F não muda de valor, e este valor (constante) da grandeza física é f_0 em qualquer medida. Essa definição vale da mesma forma para grandezas vetoriais.

Obs. Esta equação é a equação da autovalor e a função é chamada de auto-função na matemática. Mas na matemática o autovalor pode ser imaginário.

A equação básica da Mecânica Quântica no formalismo de Schroedinger

Postulado 9. A equação básica da mecânica quântica (não relativística) é a equação de Schroedinger:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) \equiv [\hat{E}_c + U(\vec{r},t)]\psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r},t)$$

• Usando o operador energia cinética determinado segundo o postulado 6b:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + U(\vec{r},t)\right]\psi(\vec{r},t) = \left\{i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right\}\psi(\vec{r},t)$$

No caso particular de movimento unidimensional:

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

A equação de Schroedinger contém o princípio de incerteza ou de indeterminação de Heisenberg e as relações de de Broglie.

A equação de Schroedinger para todas as partículas em movimento não relativístico



$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r},t)\right\}\Psi(\vec{r},t) = \left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right\}\Psi(\vec{r},t)$$

Erwin Schroedinger, físico austríaco (1887-1961) prêmio Nobel de Física de 1933



A dinâmica de qualquer partícula quântica não relativística no formalismo de Schoedinger

- **O que é resolver a dinâmica de uma partícula material na mecânica quântica de Scroedinger?**
- 1. É preciso antes de mais nada postular a interação da dinâmica, a partir do que se conhece da Física clássica, ou se cria para uma situação nova, e aí escrever a equação de Schroedinger.
- 2. Resolver a equação de de Schroedinger que é determinar as funções de onda que obedecem a equação, dadas as condições impostas à solução matemática geral, pela interpretação física:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + U(\vec{r},t)\right\}\Psi(\vec{r},t) = \left\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right\}\Psi(\vec{r},t)$$

Propriedades das funções de onda decorrentes da interpretação probabilística

1. As **funções de onda devem ser: unívocas**, porque a probabilidade (módulo ao quadrado das funções) em cada ponto tem que ter valor único; **contínuas**, porque as probabilidades não podem ter valores indefinidos em algum ponto do espaço; **finitas em todos os pontos** do espaço, porque probabilidades são finitas.
2. As **funções de onda de estados ligados** (*que descrevem partículas que ocupam região finita do espaço, portanto nunca vão infinitamente longe do potencial de interação*) devem ser **normalizadas**, ou seja, a probabilidade de estar em ponto de todo o espaço deve ser 1:

$$\iiint |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = 1 \Rightarrow \Psi(\pm\infty, t) = 0$$

Observe que para que seja possível a normalização é obrigatório que a função de onda tenda a zero quando as coordenadas tendem a infinito.

Propriedades das funções de onda decorrentes da interpretação probabilística

3. No caso de **estados não ligados**, nos quais a **partícula têm probabilidade não nula de ir a posições no infinito** (infinitamente longe da origem do potencial de interação), a função de onda deve ser finita em qualquer ponto. **Porém, a possibilidade de ocupar um espaço infinito, torna a função de onda não normalizável.**

O que se impõe, nestas situações físicas, é **a conservação da partícula, ou seja, que ela esteja em algum lugar do espaço infinito – não desapareça. Esta condição será apresentada, posteriormente, como conservação do fluxo de partícula. Aguarde!**

Propriedades da função de onda decorrentes da Interpretação Probabilística

4. As **derivadas espaciais das funções de onda** também devem ser unívocas, **contínuas e finitas em todo o espaço**, já que **as derivadas das funções de onda estão associadas aos valores das componentes do momento linear p no espaço das funções de onda espaço-temporal, e seus valores esperados devem ser bem definidos.**

☠ ***Cuidado com o caso particular de energia potencial "infinita" em alguns pontos ou regiões do espaço, aproximação no caso de energias potenciais muito maiores do que a energia total, e usada como boa aproximação da realidade.***

Nestes casos não há continuidade das derivadas das funções de onda, nos pontos ou regiões nos quais a energia potencial de interação é infinito. (Analise a equação de Schroedinger).

☠ ***Mas há continuidade das funções de onda!***

Aplicação – interpretações na mecânica quântica

1. Uma partícula de massa m tem funções de onda abaixo:
Questão Q7 do Guia ao tópico IV com mais questões.

$$\Psi(0 \leq x \leq L, t) = A \sin \frac{n\pi x}{L} \exp(-i \frac{\hbar \pi^2}{2mL^2} n^2 t)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\Psi(x \leq 0, t) \sim 0$$

$$\Psi(x \geq L, t) \sim 0$$

- a) Determine a densidade de probabilidade de se ter a partícula em uma posição em um certo instante. O movimento desta partícula é tridimensional? Justifique. Esta densidade de probabilidade depende do tempo? Justifique. Estas funções de onda representam um estado ligado ou não ligado? Justifique.
- b) Determine a constante A que permite a tais funções representarem funções de onda na mecânica quântica. Justifique. Faça um gráfico com duas curvas: funções de onda, em $t=0$, para $n=1$ e $n=2$. E outro gráfico, no mesmo sistema de eixos para as densidades de probabilidade para os estados com $n=1$ e com $n=2$.
- c) Quais as posições mais prováveis da partícula no estado com $n=1$? E com $n=2$? E as menos prováveis? O que se entende por "posição mais provável" e "posição menos provável" em termos de medidas? Justifique.