

*Instituto de Física
USP*

Física V - Aula 34

Professora: Mazé Bechara

Aula 34 – Outras soluções da equação de Schrödinger: as combinações lineares dos auto-estados de energia – estados de energia não constante de potenciais conservativos

1. **A ortonormalidade dos auto-estados de energia dos estados ligados: uma base para descrever todas as funções de onda (espaço de Hilbert).**
2. **As combinações lineares de auto-estados de energia:**
 - **Soluções de estados quânticos, se normalizados. A condição de normalização;**
 - **A energia **não constante** destes estados no caso unidimensional. O valor da média da energia;**
 - **A densidade linear de probabilidade variável com o tempo e a possibilidade de emissão de fótons com energia igual a diferença entre a energia de dois estados, como proposto por Bohr;**
 - **Aplicação no caso unidimensional.**
3. **O poço tridimensional – soluções dos auto-estados de energia. O poço cúbico e a **degenerescência em energia (estados diferentes com mesma energia- que aparecem em movimentos não unidimensionais).****

QUESTÕES RELEVANTES

1. Há na Mecânica Clássica, em movimentos unidimensionais, estados dinâmicos com energia variável no tempo, de partícula que interagem com potencial conservativo $U=U(x)$? Cite exemplos.
2. Há na Mecânica Clássica, em movimentos bi ou tridimensionais, estados dinâmicos com energia variável no tempo, de partícula que interagem com potencial conservativo $U(\vec{r})$? Dê exemplos.
3. **Há estados com energia não constante na Mecânica Quântica em movimentos unidimensionais? E nas dinâmicas bidimensionais? E tridimensionais?**

A ortonormalidade das auto-funções de energia e os estados mistos

(Ref. Enge, Wehr & Richards - demonstração em aula)

No caso dos estados ligados, as auto-funções de energia são quantizadas, ou seja, há alguns estados possíveis e com energia quantizada, as $\psi_n(x,y,z,t) = \varphi(x,y,z)\exp(-iE_n t/\hbar)$. Estas auto-funções obedecem às equações:

$$\hat{H}\psi_n(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(\vec{r},t) = E_n \psi_n(\vec{r},t)$$

• Estas $\psi_n(x,t)$, para estados ligados obedecem à relação :

$$\iiint_{\text{todoespaço}} \psi_{n'}^*(\vec{r},t) \psi_n(\vec{r},t) dV = \delta_{nn'}$$

que é da ortonormalidade das auto-funções de energia.

• Sendo a equação de Schroedinger dependente do tempo, uma equação diferencial linear (saiba o que é isto!) qualquer combinação linear das soluções particulares (auto-funções de energia, advindas da separação da parte temporal da espacial), é também solução da equação geral:

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_n a_n \psi_n(\vec{r},t)$$

A ortonormalidade das auto-funções de energia e os estados mistos

(Ref. Enge, Wehr & Richards - demonstração em aula)

Desde que tais combinações estejam devidamente normalizadas.

$$\iiint_{\text{todoespaço}} \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) dV = 1$$

- O fato de, qualquer função de onda poder ser escrita como combinação linear das **auto-funções de energia**, faz com que, elas sejam chamadas de “base” n-dimensional, do **espaço de funções que obedecem a equação de Schroedinger**, em analogia com o que se tem na representação vetorial.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n \psi_n(\vec{r}, t)$$

- **Este é o espaço de Hilbert das funções .**

A normalização dos estados mistos

- Mas o fato desta função de onda ser normalizada, para representar um estado, implica em uma condição sobre os coeficientes da combinação linear. **A normalização para o caso geral:**

$$\iiint_{\text{todoespaço}} \Psi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) dV = 1$$

$$\Rightarrow \iiint_{\text{todoespaço}} \sum_{n'} a_n^* \psi_{n'}^*(\vec{r}, t) \sum_n a_n \psi_n(\vec{r}, t) dV = 1$$

$$\Rightarrow \sum_n |a_n|^2 = 1$$

- A condição de normalização dos estados mistos para o caso unidimensional:**

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sum_n a_n^* \psi_n^*(x, t) \sum_m a_m \psi_m(x, t) \right] dx = 1$$

$$\Rightarrow \sum_n |a_n|^2 = 1$$

A ortonormalidade das auto-funções de energia e os estados mistos

(deduções formais em aula)

Fica a questão: estas combinações lineares, seriam também auto-estados de energia.

Mostra-se que, no caso unidimensional, necessariamente não, ou seja

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

- Já nos casos de movimentos bi ou tridimensionais, há algumas combinações específicas que são também auto-funções de energia, embora para a maioria das combinações lineares não o sejam. Há que se analisar caso a caso se:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r},t) \neq E\Psi(\vec{r},t) \quad \text{OU} \quad \hat{H}\Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r},t) = E\Psi(\vec{r},t)$$

A ortonormalidade das auto-funções de energia e os estados mistos

(demonstração formal em aula)

No caso unidimensional: $\psi_n(x,t) = \varphi(x) \exp(-iE_n t/\hbar)$.

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

- Estas $\psi_n(x,t)$ obedecem à relação de ortonormalidade:

- $$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x,t) \psi_{n'}(x,t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{n'}^*(x,t) \psi_n(x,t) dx = \delta_{n,n'}$$

- Qualquer combinação linear das auto-funções:

$$\Psi(x,t) = \sum_n a_n \psi_n(x,t)$$

também é solução da equação de Schroedinger para o mesmo hamiltoniano, mas, **necessariamente não é uma auto-função de energia**, porque estados de diferentes n , têm necessariamente diferentes energias, ou seja:

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

A densidade de probabilidade dos estados mistos e a possibilidade de emissão com frequência da hipótese de Bohr

- A densidade de probabilidade é que descreve o estado: as posições da partícula em cada instante, e suas grandezas físicas.
- E esta densidade de probabilidade tem termos de interferência entre os estados estáticos que “compõem” o estado final. Não é o resultado da soma das ondas que a compõem.

$$\Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n^* \psi_n^*(\vec{r}, t) \sum_n a_n \psi_n(\vec{r}, t) = \sum_n |a_n|^2 |\varphi_n(\vec{r})|^2 + \\ + \sum_{n \neq n'} a_n^* a_{n'} \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_{n'}(\vec{r}) e^{-it(\frac{E_{n'} - E_n}{\hbar})} + \sum_{n \neq n'} a_{n'}^* a_n \varphi_{n'}(\vec{r}) \varphi_n^*(\vec{r}) e^{it(\frac{E_{n'} - E_n}{\hbar})}$$

- **Observação: no caso bi ou tridimensional n e n' podem representar MAIS DE UM número quântico. AGUARDE!**

As energias médias dos dos estados mistos na dinâmica unidimensional

(demonstração em aula)

- E o valor médio da energia destes estados é dado por:

- $$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t) \hat{H} \Psi(x,t) dx =$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sum_n a_n^* \psi_n^*(x,t) \hat{H} \sum_m a_m \psi_m(x,t) \right] dx = \sum_n |a_n|^2 E_n$$

- **Cuidado: isto não quer dizer que o estado tem apenas as energias dos estados estacionários!**

A densidade de probabilidade e sua variação temporal (demonstração em aula)

A densidade de probabilidade de um estado misto de dois estados estacionários (faça o caso geral: $n > 2$):

$$\begin{aligned}\Psi^*(x,t)\Psi(x,t) &= \sum_n a_n^* \psi_n^*(x,t) \sum_m a_m \psi_m(x,t) = \\ &= \sum_{n=1,2} a_n^* \psi_n^*(x,t) \sum_{m=1,2} a_m \psi_m(x,t) = \sum_{n=1,2} |a_n|^2 |\varphi_n(x)|^2 + \varphi_1(x)\varphi_2(x) [(a_1^* a_2 e^{-i\frac{E_1-E_2}{\hbar}t} + a_1 a_2^* e^{+i\frac{E_1-E_2}{\hbar}t})] = \\ &= \sum_{n=1,2} |a_n|^2 |\varphi_n(x)|^2 + \varphi_1(x)\varphi_2(x) a_1 a_2 [e^{-i\frac{E_1-E_2}{\hbar}t} + e^{+i\frac{E_1-E_2}{\hbar}t}] = \\ &= \sum_{n=1,2} |a_n|^2 |\varphi_n(x)|^2 + \varphi_1(x)\varphi_2(x) a_1 a_2 2 \cos\left[\frac{E_1 - E_2}{\hbar} t\right]\end{aligned}$$

- Observe que, se os coeficiente forem reais, a densidade de probabilidade varia com $\cos\{(E_1-E_2)t/\hbar\}$, ou seja, com frequência $\omega = E_1 - E_2/\hbar$, que é exatamente a frequência de emissão segundo a hipótese de Bohr para as transições entre estados atômicos.

A densidade de probabilidade e sua variação temporal (demonstração em aula)

- **Observe também:**

1. Uma densidade de probabilidade que tenha uma componente, ainda que muito pequena do estado fundamental (EF), por exemplo, decairá necessariamente para este estado.
2. O único estado puro na natureza deve ser o EF, pois é o único que nunca decai ($\tau = \Delta t \rightarrow \infty \Rightarrow \Delta E = 0$) nos sistemas estáveis, contrariando os resultados dos auto-estados de energia da mecânica quântica.

Esta é uma indicação de possível caminho para se chegar nos decaimentos de estados estacionários na teoria, que são instáveis na natureza.

A aplicação

- Uma partícula de massa m está em movimento unidimensional, com velocidades não relativísticas.

a) Mostre formalmente que a função de onda abaixo têm condições para representar um estado da partícula.

$$\psi(0 \leq x \leq L, t) = a \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{\pi}{L} e^{-i \frac{\hbar \pi^2}{2mL^2} t} + b \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{3\pi}{L} e^{-i \frac{9\hbar \pi^2}{2mL^2} t}$$

$$\psi(x \leq 0, t) \approx 0$$

$$\psi(x \geq L, t) \approx 0$$

- b) Há condições sobre a e b para que a função dada represente um estado físico? Justifique.
- c) A partícula com esta função de onda tem energia constante? Se sua resposta for positiva, determine o valor da energia. Se for negativa, determine o valor médio da energia.
- d) Determine a densidade linear da probabilidade desta partícula estar na posição x no instante t .
- e) Por que a partícula poderia emitir radiação neste estado quântico? Qual seria a frequência de emissão? Justifique.
- f) Como seria o princípio de incerteza para energia-tempo neste estado? E de momento linear-posição?

Aplicação

- Uma partícula de massa m está em movimento unidimensional, com velocidades não relativísticas, no interior de “uma caixa” (ou um poço, se preferir) de lados L_x , L_y e L_z . Considere a energia potencial infinita nas posições $(x,y,z) \leq (0,0,0)$ e $(x,y,z) \geq (L_x, L_y, L_z)$ e $-V_0$ no interior da caixa
 - a) Este é um caso realista ou uma aproximação da realidade. Em qualquer resposta, justifique.
 - b) Determine as auto-funções de energia normalizadas e os seus auto-valores. Justifique o seu procedimento.
 - c) Analise a solução da energia e das auto-funções do item anterior, se a caixa for cúbica, ou seja: $L_x=L_y=L_z=L$.
 - d) Pode haver dois estados diferentes com a mesma energia constante? Justifique e dê um exemplo.

As energias da partícula na caixa tridimensional de potencial infinito

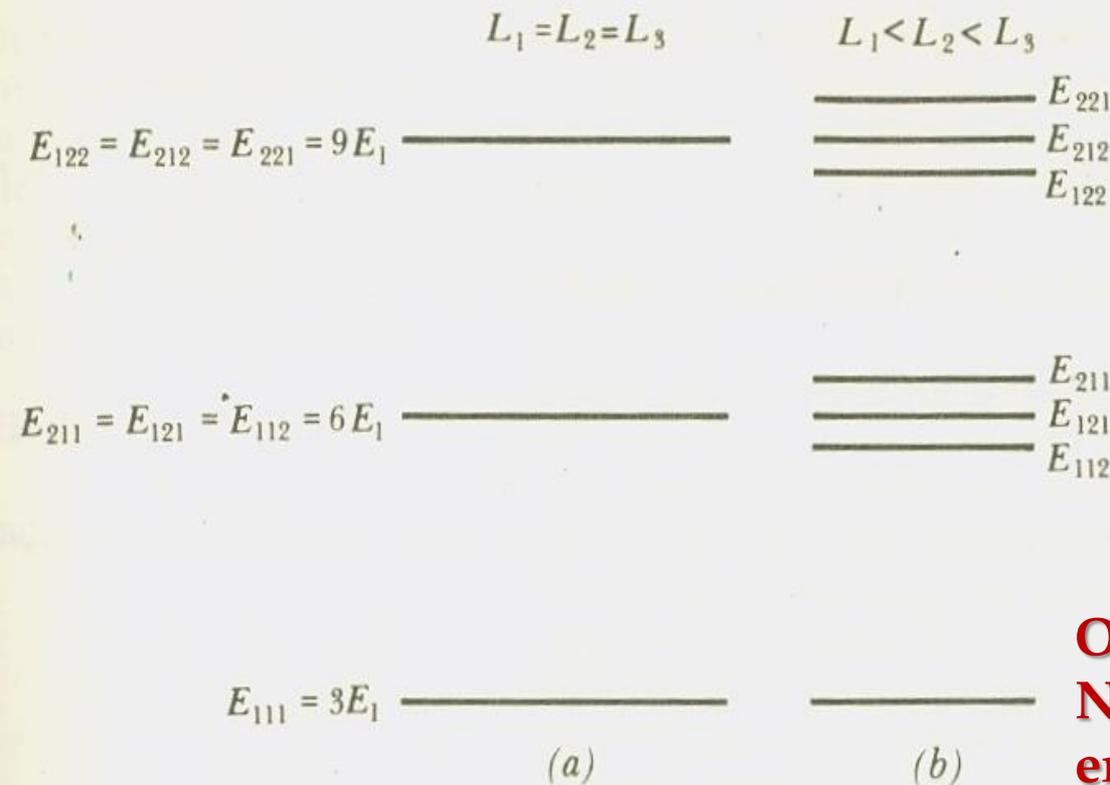


Fig. 6.24 Diagrama de nível de energia para (a) potencial de poço cúbico infinito e (b) poço infinito não-cúbico. No poço cúbico, os níveis de energia são degenerados, isto é, há duas ou mais funções de onda tendo a mesma energia. A degenerescência será removida quando a simetria do potencial for removida, como em (b).

Observe que a caixa NÃO cúbica NÃO tem degenerescência em energia.