7: A energia e a equação de Schrödinger



A função de onda determina completamente o estado físico do sistema. Isto significa que, dada a função de onda $\psi$ de um sistema no instante $t$, não somente todas as propriedades do sistema naquele instante estão descritas, mas também as propriedades em qualquer instante subseqüente (tudo isso, naturalmente, em termos do conceito de descrição completa admitido pela mecânica quântica). Matematicamente isto quer dizer que a derivada primeira no tempo, $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ no instante $t$ é determinada pelo valor de $\psi$ no mesmo instante. Como a teoria é linear, essa relação é também linear. Vamos escrevê-la assim:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \tag{13}$$

onde $\hat{H}$ é um operador linear a ser determinado. A maneira mais direta de descobrir a natureza de $\hat{H}$ é impôr que, no limite clássico, as leis de Newton sejam obtidas. Usando argumentos de mecânica avançada mostra-se que $\hat{H}$ deve ser o hamiltoniano do sistema, ou seja, a energia escrita em termos dos momento s $p_i$ e das coordenadas $q_i$ do sistema, fazendo-se ainda a substituição

$$p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \tag{14}$$

A equação (13) é denominada equação de Schrödinger , e desempenha, na mecânica quântica, papel semelhante ao da segunda lei de Newton na mecânica clássica.

Exemplos:

(2) A partícula livre unidimensional:

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} \\ \hat{p} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p^2} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ \hat{H}\psi &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Equação de Schrödinger completa:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\ . \tag{15}$$

(2) A partícula livre tri-dimensional:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) \\ \hat{p_x} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p_y} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{p_z} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \\ \hat{H}\psi &= -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi \end{aligned}$$

Equação de Schrödinger completa:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi \tag{16}$$

(3) Partícula sobre a ação de um potencial:

Seja $V(x,y,z)$ a energia potencial da partícula. Na mecânica quântica o operador energia potencial, $\hat{V}(\vec{r})$ é definido por:

$$\hat{V}(\vec{r})\psi(\vec{r}) \equiv V(\vec{r})\psi(\vec{r})$$

ou seja, a ação do operador $\hat{V}(\vec{r})$ sobre a função $\psi(\vec{r})$ consiste simplesmente em multiplicá-la pelo número $V(\vec{r})$. Exemplo:

Oscilador harmônico unidimensional:

$$\begin{aligned}\hat{V}(x)\psi(x) &= V(x)\psi(x) = \frac{1}{2}kx^2\psi(x)\\ \hat{H}\psi &= -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi + \frac{1}{2}kx^2\psi\end{aligned}$$

**Exercícios**

1. Sejam $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x$, respectivamente, autofunções de $H$, com autovalores $E_1$ e $E_2$. $\psi_i(x) = \psi_i(x, t=0)$. Seja $\Psi(x,t=0) = a_1\psi_1(x) + a_2\psi_2(x)$. Determinar $\Psi(x,t)$ para $t > 0$.

Solução:

Temos

$$\psi(x,t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\psi(x,t=0) \tag{17}$$

Portanto,

$$\Psi(x,t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\left(a_1\psi_1(x) + a_2\psi_2(x)\right)) = a_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t}\psi(x,t=0) + a_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t}\psi_2(x,t=0) \tag{18}$$

(a) Mostre que, nas condições acima,

$$\exp -\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\psi_1(x) = \exp -\frac{i}{\hbar}E_1 t\psi_1(x)$$

(b) Demonstre a Eq.(17).

(c) As funções $\exp i(k_1 x - \omega_1 t)$, $\exp i(k_2 x - \omega_2 t)$ e $\exp -i(k_1 x + \omega_1 t)$ são soluções estacionárias da equação de Schrödinger de uma partícula livre. Escreva essa equação de Schrödinger e mostre que isso é verdade. A soma das três é uma solução da mesma equação, logo é a função de onda de um estado de partícula livre. Se o sistema se encontra neste estado, quais os valores da energia que podem ser obtidos numa medida da energia do sistema, e qual é a probabilidade relativa deles. Por que eu estou falando de probabilidades relativas, em vez de em probabilidades simplesmente?

2.A função de onda de uma partícula livre de massa $m$, em movimento ao longo do eixo $x$, é, em $t = 0$, dada por

$$\psi(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2} \qquad (19)$$

(a) Verifique se ela está normalizada.
(b)Usando

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} e^{-ikx} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \qquad (20)$$

expanda $\psi(x)$ (da Eq.19) em autofunções simultâneas do momento e da energia , $\exp ikx$ .Se a expansão for escrita

$$\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dk a(k) e^{ikx}$$

mostre que

$$a(k) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}$$

e que, portanto,

$$\psi(x,t) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} e^{ikx} e^{-\frac{i\hbar k^2 t}{2m}} \tag{21}$$

(c) Agora, num esforço de reportagem, calcule a integral em Eq.(21). (Use a Eq.(20) trivialmente modificada). Você deve achar

$$\psi(x,t) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4}\sqrt{\frac{m}{m+2i\alpha\hbar t}}e^{-\frac{\alpha m}{m+2i\alpha\hbar t}x^2} \tag{22}$$

(d) Verifique que a função de onda $\psi(x,t)$ da Eq.(22)satisfaz a equação de Schrödinger para a partícula livre.

**A derivada no tempo de um operador**

Diremos que um operador $\hat{\dot{f}}$ é a derivada no tempo do operador $\hat{f}$ se, sendo $\langle\hat{f}\rangle$ o valor médio de $\hat{f}$ num estado arbitrário, e $\langle\hat{\dot{f}}\rangle$ o valor médio de $\hat{\dot{f}}$ nesse mesmo estado, tivermos

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{f}\rangle = \langle\hat{\dot{f}}\rangle \tag{23}$$

Explicitando, devemos ter

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{f}\rangle = \frac{d}{dt}\int dq\psi^*\hat{f}\psi = \int dq\psi^*\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}\psi + \int dq\frac{\psi^*}{\partial t}\hat{f}\psi + \int dq\psi^*\hat{f}\frac{\partial\psi}{\partial t} \tag{24}$$

Usando a equação de Schrödinger , obtemos

$$\begin{aligned}\frac{\partial\psi^*}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar}\hat{H}^*\psi^* \\ \frac{\partial\psi}{\partial t} &= \frac{-i}{\hbar}\hat{H}\psi\end{aligned}$$

Usando esses resultados em (24), temos

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{f}\rangle = \int dq\psi^*\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}\psi + \frac{i}{\hbar}\int dq\left(\hat{H}^*\psi^*\right)\hat{f}\psi - \frac{i}{\hbar}\int dq\psi^*\hat{f}\left(\hat{H}\psi\right) \tag{25}$$

O termo que contém a derivada parcial do operador só existe quando a expressão do operador contém parâmetros que dependam do tempo. Por exemplo, se tivéssemos uma partícula livre de massa variável, seu hamiltoniano seria

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m(t)}\vec{\nabla}^2 \tag{26}$$

e a derivada em questão seria dada por

$$\frac{\partial\hat{H}}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m^2(t)}\frac{dm}{dt}\vec{\nabla}^2$$

Na grande maioria dos casos este termo é inexistente. Voltando à Eq.(25), e usando o fato de que $\hat{H}$ é hermiteano, temos

$$\int dq\left(\hat{H}^*\psi^*\right)\hat{f}\psi = \int dq\psi^*\hat{H}\hat{f}\psi = \int dq\psi^*\hat{H}\hat{f}\psi \tag{27}$$

e, conseqüentemente,

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{f}\rangle = \int\psi^*\left(\frac{\partial\hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{f} - \frac{i}{\hbar}\hat{f}\hat{H}\right)\psi \tag{28}$$

Como, por definição,

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{f}\rangle = \int dq\psi^*\dot{\hat{f}}\psi$$

temos que

$$\dot{\hat{f}} = \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H}\right) \tag{29}$$

Como dissemos, o caso mais importante é aquele em que $\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = 0$ (diz-se então que o operador não tem dependência explícita no tempo.) Neste caso,

$$\dot{\hat{f}} = \frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H}\right) \tag{30}$$

Vemos então que, se $[\hat{H}, \hat{f}] = 0$, $\dot{\hat{f}} = 0$, e

$$\langle \hat{f} \rangle = constante \quad . \tag{31}$$

Na mecânica quântica, a constância de uma quantidade física no tempo quer dizer isto: que o valor médio dessa quantidade independe do tempo. Considere o operador $\hat{H}$. Temos, evidentemente, que $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$, logo, se $\hat{H}$ não depende explicitamente do tempo,

$$\dot{\hat{H}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{H}] = 0 \tag{32}$$

e $\frac{d}{dt}\langle \hat{H} \rangle = 0$. A quantidade física associada ao hamiltoniano é a energia . Logo, a energia se conserva, na mecânica quântica.

Como $\int |\psi^2| dq = 1$, sendo a integral estendida a todo o espaço, temos que

$$0 = \frac{d}{dt}\int dq|\psi|^2 = \frac{d}{dt}\int dq\psi^*\psi = \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi + \psi^*\frac{\partial \psi}{\partial t}\right) \tag{33}$$

Eliminando as derivadas no tempo pelo uso da equação de Schrödinger , temos:

$$0 = \frac{i}{\hbar}\left(\int dq\psi \hat{H}^*\psi^* - \int dq\psi^*\hat{H}\psi\right) = \frac{i}{\hbar}\left(\int dq\psi^*({}^t\hat{H})^*\psi - \int dq\psi^*\hat{H}\psi\right)$$
$$= \frac{i}{\hbar}\int \psi^*\left(\hat{H}^+ - \hat{H}\right)\psi$$

Segue então que $\hat{H} = \hat{H}^+$, ou seja, que $\hat{H}$ é hermiteano.

**O comutador de $\hat{p}$ e $\hat{q}$**

Como $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, temos

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(x) = \hat{x}(-i\hbar)\frac{\partial\psi(x)}{\partial x} - (-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}(x\psi(x)) \quad (34)$$

que leva a

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(x) = i\hbar\psi(x) \quad (35)$$

Logo, temos a igualdade entre operadores:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar\hat{1} \quad (36)$$

onde $\hat{1}$ é o operador unidade, definido por

$$\hat{1}\psi = \psi \quad (37)$$

qualquer que seja $\psi$.

Obviamente isto vale também para as outras componentes. Numa forma geral. temos:

$$[\hat{p}_i, \hat{q}_j] = -i\hbar\delta_{ij}\hat{1} \quad (38)$$

São as chamadas *relações de Heisenberg*.