Aula 8

1

Soluções da Equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle$$

a solução é $|\psi(t)\rangle$ para todo t.
O operador hamiltoniano H tem autovetores $|E\rangle$ com autovalores E, i.e.

$$H|E\rangle = E|E\rangle$$

Essa é a Equação de Schrödinger independente do tempo.
A base de autoestados de H, $\{|E\rangle\}$ pode ser usada para escrever

$$|\psi(t)\rangle = \sum_E |E\rangle\langle E|\psi(t)\rangle$$

com $\sum_E |E\rangle\langle E| = \mathbb{I}$

Definindo

$$a_E(t) \equiv \langle E|\psi(t)\rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{|\psi(t)\rangle = \sum a_E(t)\,|E\rangle}$$

expansão do estado na base $\{|E\rangle\}$

$\Rightarrow$ Resolver a Eq. de Schrödinger é obter os $a_E(t)$

Para isso, usamos o operador

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H\right)$$ atuando nos dois lados da igualdade anterior, i.e.

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H\right)|\psi(t)\rangle = \sum_E \left(i\hbar\frac{\partial a_E(t)}{\partial t} - E\, a_E(t)\right)|E\rangle$$

$$0 = \quad ''$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar\frac{\partial a_E(t)}{\partial t} = E\, a_E(t)$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{a_E(t) = a_E(0)\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}}$$

$$\Rightarrow \quad \langle E|\psi(t)\rangle = \langle E|\psi(0)\rangle\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{|\psi(t)\rangle = \sum_E |E\rangle\langle E|\psi(0)\rangle\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}}$$

Outra forma de pensar nesse resultado é que cada autoestado do hamiltoniano $|E\rangle$ tem uma evolução temporal dada por

$$|E(t)\rangle = \underbrace{|E\rangle}_{|E(0)\rangle} e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

e que $$|\psi(t)\rangle = \sum_E |E(t)\rangle\, a_E(0)$$

os $|E(t)\rangle$ são chamados de estados estacionários.

A razão é que num estado $|E(t)\rangle$ a probabilidade de qualquer variável Ω de resultar em ω é <u>independente do tempo</u>:

$$P(\omega,t) = |\langle\omega|E(t)\rangle|^2 = |\langle\omega|E\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|^2$$

$$= |\langle\omega|E\rangle|^2 = P(\omega,0)$$

Então se o sistema está em um autoestado de energia para $t=0$ a sua evolução é simplesmente dada por

$$|E(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\,|E(0)\rangle$$

Operador Evolução (Propagador)

Outra forma de considerar a evolução temporal é definido o operador evolução $U(t)$ dado por

$$|\Psi(t)\rangle = U(t)\,|\Psi(0)\rangle$$

Então a partir de

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_E |E\rangle\langle E|\Psi(0)\rangle\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Vemos que

$$U(t) = \sum_E |E\rangle\langle E|\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Quando o hamiltoniano é independente do tempo podemos expressar $U(t)$ como

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$$

(Provar! Lista)

Problemas unidimensionais

1) Partícula livre:

Neste caso o hamiltoniano é

$$H = \frac{P^2}{2m}$$

m: massa da partícula

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \frac{P^2}{2m}|\psi\rangle$$

Os estados estacionários de H são

$$|\psi\rangle = |E\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = E|E\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{P^2}{2m}|\psi\rangle = H|\psi\rangle = E|E\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{H|E\rangle = E|E\rangle} \quad \checkmark \text{ok}$$

Para obter a solução, é conveniente notar que autoestados de P, $|p\rangle$, também são autoestados de P^2

$$\Rightarrow \quad \frac{P^2}{2m}|p\rangle = E|p\rangle$$

$$\Rightarrow \left(\frac{p^2}{2m} - E\right)|p\rangle = 0$$

$$\Rightarrow \quad p = \pm\sqrt{2mE}$$

$\Rightarrow$ <u>Dois autovetores degenerados de H:</u>

$$|E,+\rangle \equiv |p = +\sqrt{2mE}\rangle$$

$$|E,-\rangle \equiv |p = -\sqrt{2mE}\rangle$$

O subespaço degenerado é definido pelo autovetor

$$|E\rangle = \alpha|E,+\rangle + \beta|E,-\rangle$$

Para construir uma base de autoestados de H, podemos usar $|E,+\rangle$ e $|E,-\rangle$. Eles são diferenciados pelos autovalores de P, que é <u>compatível</u> com H

$\Rightarrow$ $\left\{ \begin{array}{l} H, P \text{ formam um conjunto completo} \\ \text{de observáveis que comutam.} \end{array} \right.$

Poço de Potencial

Vamos considerar uma partícula sujeita a um potencial dado por

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{para } |x| < \frac{L}{2} \\ \infty, & \text{para } |x| \geq \frac{L}{2} \end{cases}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle = H|\psi\rangle \quad , \text{ com } H = \frac{P^2}{2m} + V(x)$$

Projetando na base da posição, i.e. $* \langle x|$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \frac{d\psi(x)}{dt} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi(x)$$

Mas estamos interessados nas soluções da Eq. de Schrödinger independente do tempo

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$ para obter os autoestados do H

$$\Rightarrow \left(\frac{P^2}{2m} + V(x)\right)|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

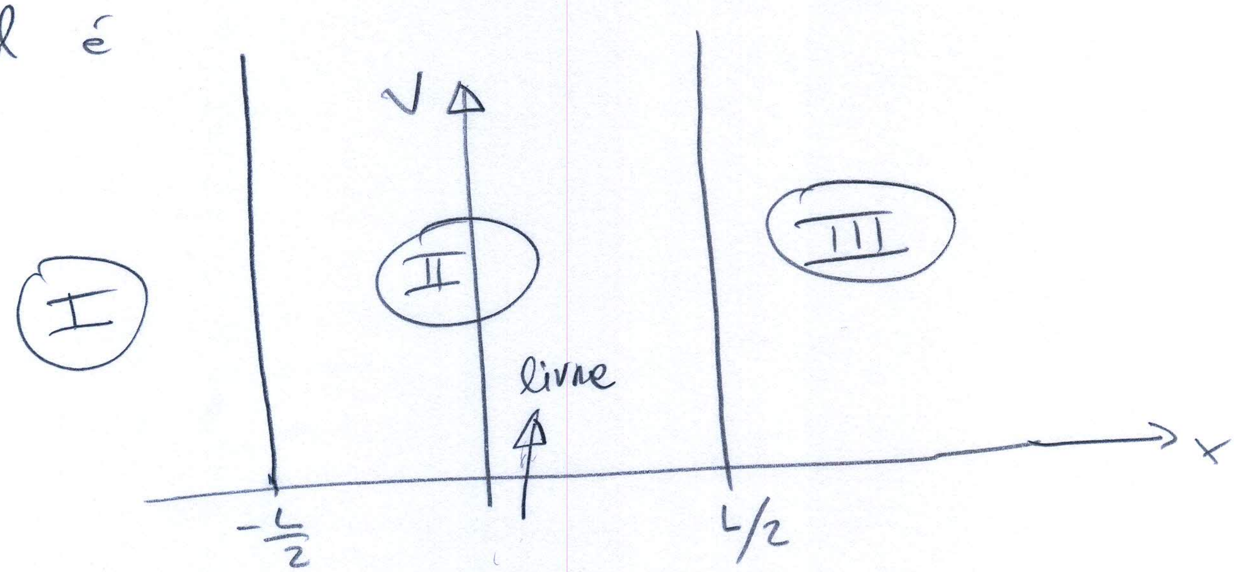
Onde usamos que

$$\langle x|P|\psi\rangle = -i\hbar\frac{d\psi}{dx} \rightarrow \langle x|P^2|\psi\rangle = -\hbar^2\frac{d^2\psi}{dx^2}$$

$\Rightarrow$ A equação a resolver é

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x) = 0}$$

O potencial é



na região II

$$-\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2}$$

temos uma partícula live.
Entanto que nas regiões I e III $V = \infty$
e a função de onda deve ser zero.
Uma forma de entender isso é começar com um
valor finito do potencial nas regiões I e III e
tomar o limite $\longrightarrow \infty$

E.g.: na região I

$$\frac{d^2\Psi_I}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(V_I - E)\Psi_I = 0$$

onde $V_I > E$. Então a solução mais geral de

$$\frac{d^2\Psi_I}{dx^2} = k^2 \Psi_I$$

com $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_I - E) > 0$ é uma exponencial

$$\Psi_I(x) = A e^{kx} + B e^{-kx}$$

Onde A, B são constantes arbitrárias.
Mas dado que na região I $x < 0$, vemos que o segundo termo cresce quando $|x|$ cresce.
Então precisamos de escolher

$$B = 0$$

No limite $\underline{V_I \Rightarrow \infty}$, vemos que

$$\Psi_I(x) = A e^{kx} \xrightarrow[V_I \to \infty]{} 0$$

O mesmo acontece na região III.

Na região II temos uma partícula livre.
Dado que $V_{II} = 0$, temos as soluções:

$$\Psi_{II}(x) = A\, e^{i\left(\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{1/2} x} + B\, e^{-\left(\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{1/2} x}$$

$$= A\, e^{i\frac{p}{\hbar}x} + B\, e^{-\frac{ip}{\hbar}x}$$

$$\rightarrow \left\{ \Psi_{II}(x) = A\, e^{ikx} + B\, e^{-ikx} \right\}, \quad k = \frac{p}{\hbar} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Mas a função de onde $\Psi(x)$ deve ser contínua, então

$$\begin{cases} \Psi_{I}(-L/2) = \Psi_{II}(-L/2) = 0 \\ \Psi_{II}(L/2) = \Psi_{III}(L/2) = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} A\, e^{-ik\frac{L}{2}} + B\, e^{ikL/2} = 0 \\ A\, e^{ikL/2} + B\, e^{-ikL/2} = 0 \end{cases}$$

Resolver para A, B:

$$A = -B\, e^{ikL}$$

$$\Rightarrow -B\, e^{ikL} + B\, e^{-ikL} = 0 \Rightarrow e^{ikL} - e^{-ikL} = 0$$

$\Rightarrow -2i\sin kL = 0$

$\Rightarrow \boxed{kL = m\pi}$ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

$\Rightarrow$ número de onda k é

$$\boxed{k = \frac{m\pi}{L}}$$

Voltando à solução em II

$$\psi_{II}(x) = A e^{i\frac{m\pi}{L}x} + B e^{-i\frac{m\pi}{L}x}$$

MAS vimos que

$$A = -B e^{ikL} = -B e^{im\pi} = -B(-1)^m$$

$$\Rightarrow \psi_{II}(x) = \underbrace{(-B)}_{N}\left\{(-1)^m e^{i\frac{m\pi}{L}x} + e^{-i\frac{m\pi}{L}x}\right\}$$

$\Rightarrow$ Fixando $(-B)$ como uma constante determinada pela normalização temos que

$$\psi_m(x) = \begin{cases} N \cos\left(\frac{m\pi}{L}x\right) & \text{para } n \text{ par} \\ \text{ou} & \\ N \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) & \text{para } m \text{ impar} \end{cases}$$

normalizando $\psi_{II}(x)$ a 1, i.e

$$\int_{-L/2}^{L/2} |N|^2 \, |\psi_{II}(x)|^2 \, dx = 1$$

$$\Rightarrow \quad L\,|N|^2 \underbrace{\int_{-L/2}^{L/2} \cos^2\left(\frac{m\pi}{L}x\right)\frac{dx}{L}}_{=1/2} = 1$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{N = \sqrt{\frac{2}{L}}}$$

e similarmente para o seno

$$\Rightarrow \quad \psi_m(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{m\pi}{L}x\right) & m \text{ par} \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{L}x\right) & m \text{ impar} \end{cases}$$

Dado que para m par $\psi_m = \psi_{-m}$, e m impar $\psi_m = -\psi_{-m}$, e estamos interesado na forma funcional e não em constantes multiplicativas (eg −1) então é suficiente considerar

$$m = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

Para obter os autovalores da energia lembramos que o

$$k = \frac{p}{\hbar} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \longrightarrow \frac{n\pi}{L} = k_n$$

$\Rightarrow$

$$\Rightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2}$$

A energia está quantizada

Até agora tínhamos visto variáveis com espectros contínuos como X e P. Mas aqui vemos que a energia é quantizada devido à imposição das condições de contorno apropiados na função de onda. É um exemplo de estados ligados: o potencial é tal que a partícula não pode ir para $|x| \to \infty$.

I.e.:

$$\boxed{\psi(x) \xrightarrow[|x| \to \infty]{} 0}$$

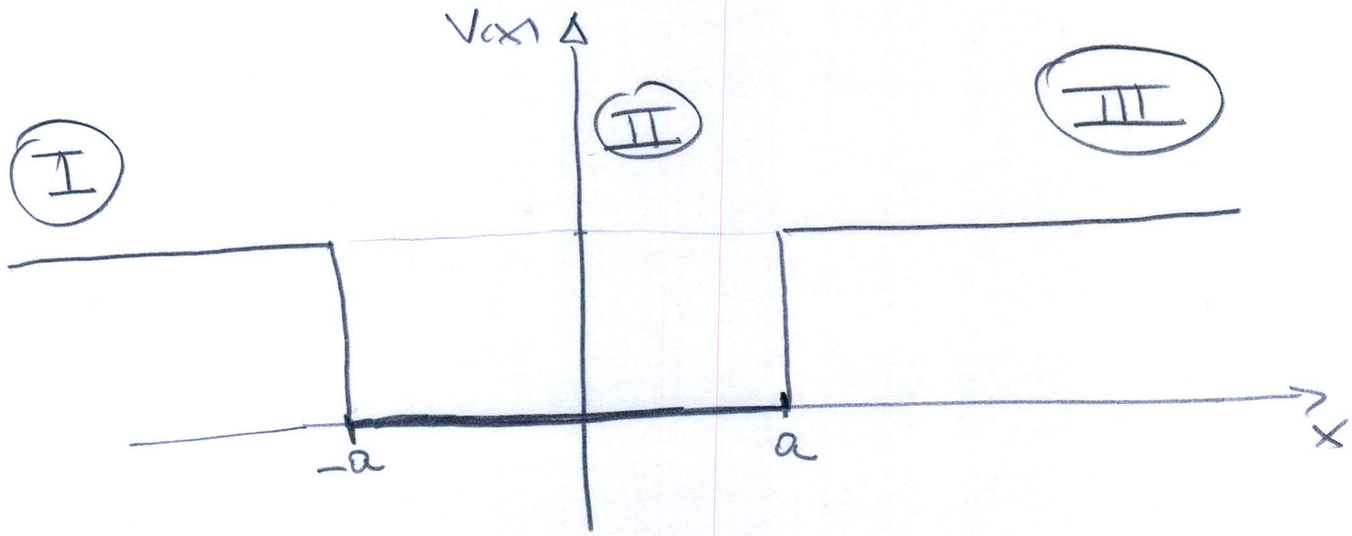
Tal como na mecânica clássica, os estados ligados aparecem quando o potencial no infinito é maior que a energia da partícula:

$$\boxed{V(\pm\infty) > E}$$

Os níveis de energia de estados ligados são sempre quantizados na mecânica quântica.

Poço Finito :

$$V(x) = \begin{cases} 0 \ , & |x| < a \\ V_0 \ , & |x| \geq a \end{cases}$$



As possíveis formas de $\Psi(x)$ nas três regiões são

$$\Psi_I(x) = A e^{-\kappa x} + B e^{\kappa x}$$

$$\Psi_{II}(x) = C e^{ikx} + D e^{-ikx}$$

$$\Psi_{III}(x) = E e^{-\kappa x} + F e^{\kappa x}$$

Onde κ e k vem de resolver a eq. diferencial

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

Em I

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}\left(V_0 - E\right)\psi$$

$$\Rightarrow \boxed{\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$$

igualmente em III.

Em II temos

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}E\psi \qquad \text{com } E > 0$$

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

Finalmente, para evitar divergências exponenciais em I e III precisamos de

$$\boxed{A = F = 0}$$

Para simplificar, notamos que dado que $V(x)$ é par, as soluções serão par ou impar em x.

I.e.:

$$\psi(-x) = \pm\psi(x)$$

Então consideramos elas separadamente.

Soluções Pares:

Dados $\psi_I(x) = B e^{\kappa x}$; $\psi_{II}(x) = C e^{ikx} + D e^{-ikx}$

$$\psi_{III}(x) = E e^{-\kappa x}$$

Precisamos $\boxed{B = E \quad e \quad C = D}$

As condições de contorno agora são a continuidade de $\psi(x)$ e de sua derivada $\psi'(x)$. Isto porque o potencial agora é finito e $\psi \neq 0$.

Por exemplo, em $x = -a$

$$\begin{cases} B e^{-\kappa a} = C\left(e^{-ika} + e^{ika}\right) & \left(\psi_I(-a) = \psi_{II}(-a)\right) \\ \kappa B e^{-\kappa a} = ikC\left(e^{-ika} - e^{ika}\right) & \left(\psi_I'(-a) = \psi_{II}'(-a)\right) \end{cases}$$

e

$$\Rightarrow \quad \kappa = \frac{ki(-2i)\,\text{sen}\,ka}{2\cos ka} = k\tan ka$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\frac{\kappa}{k} = \tan ka}$$

caso par

dado que κ e k dependem de E, isto é uma equação transcendental para os valores permitidos de E!

$\Rightarrow$ Resolver $\underline{K a = k a \tan k a}$

Junto com

$$K^2 + k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E + E)$$

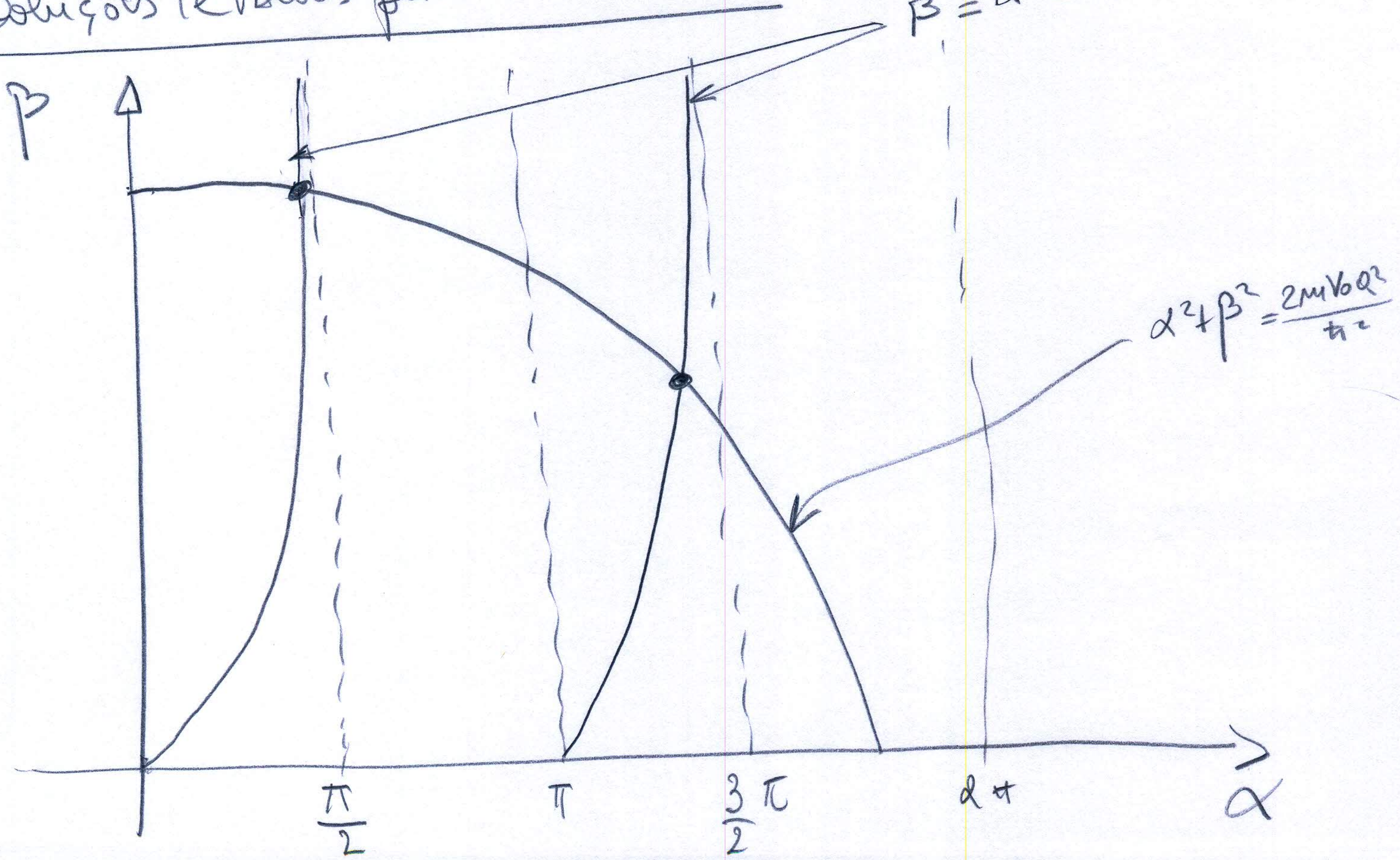
$$\Rightarrow \boxed{K^2 + k^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}}$$

Definindo

$\alpha \equiv ka$; $\beta \equiv Ka$

$\Rightarrow$ Círculo é $\alpha^2 + \beta^2 = \dfrac{2mV_0 a^2}{\hbar^2}$

Soluções (e valores permitidos de E)



As soluções para E são os pontos de interseção de $\beta = \alpha \tan \alpha$ com $\alpha^2 + \beta^2 = \frac{2 m V_0 a^2}{\hbar^2}$

Notar que se V_0 é pequeno o suficiente tal que o raio do círculo é $< \pi/2$ ainda temos uma solução par.

Soluções Ímpares:

Precisamos $B = -E$ e $C = -D$

$\Rightarrow$ (fazer) $\boxed{\frac{\kappa}{k} = -\cot ka}$