



## Capítulo 3

# Postulado Dinâmico da Mecânica Quântica

No capítulo anterior vimos o que é um estado em Mecânica Quântica, bem como a sua relação com observáveis físicos, tais como momento linear, momento angular, energia, etc. É importante notar que para utilizarmos os postulados cinemáticos não precisamos saber qual o sistema (dinâmica) sendo considerado, já que para um tempo fixo a função de onda  $\Psi$  carrega toda a informação sobre o estado. Analogamente ao que ocorre na Mecânica Clássica, precisamos explicitar a dinâmica só quando desejamos analisar a evolução temporal do estado a partir de uma dada condição inicial.

### 3.1 Quarto Postulado: Evolução Temporal

Partindo dos postulados anteriores ou da Mecânica Clássica, é impossível deduzir a equação para a evolução no tempo de uma função de onda. Todavia, podemos argumentar heurísticamente o porquê de sua escolha. Dados os postulados anteriores podemos inferir **três propriedades gerais** que a equação de movimento para os estados  $\Psi$  deve satisfazer:

1. A equação deve ser **linear e homogênea** para que o princípio da superposição seja válido em todos os instantes de tempo.

## 32 Capítulo 3. Postulado Dinâmico da Mecânica Quântica

2. Equações contendo derivadas de ordem  $n$  no tempo, requerem o conhecimento de derivadas de  $\Psi$  até ordem  $n-1$  no instante inicial para que o problema de condição inicial fique bem definido. Uma vez que  $\Psi$  contém toda informação sobre o sistema, segundo o primeiro postulado, é natural impor que a equação de movimento do sistema seja de **primeira ordem no tempo**, dispensando assim o conhecimento de derivadas de  $\Psi$  no instante inicial.
3. A evolução temporal do sistema deve ser tal que haja conservação de probabilidade, a fim de que o segundo postulado seja compatível com sua dinâmica.

**Postulamos que a evolução dinâmica do sistema é controlada pela equação de Schrödinger dependente do tempo**

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, t) = \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}, t), \quad (3.1)$$

onde  $H$  é o operador hamiltoniana. É trivial verificar que esta equação satisfaz os dois primeiros requisitos acima, restando apenas a verificação de que o terceiro também é respeitado.

### **Exemplo: Partícula livre**

A equação de Schrödinger para uma partícula livre, cuja hamiltoniana é  $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ , é dada por

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{x}, t). \quad (3.2)$$

Esta equação possui soluções particulares da forma

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = N e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad (3.3)$$

desde que a seguinte relação seja satisfeita

$$\omega = \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} \quad (3.4)$$

e  $N$  seja uma constante. Esta é determinada impondo que a função de onda esteja normalizada. Para um espaço finito de volume  $V$ , temos que  $N = 1/\sqrt{V}$ .<sup>1</sup>

### Exemplo: sistema conservativo

Para um sistema descrito pela hamiltoniana clássica  $H_{cl} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$  temos que a equação de Schrödinger toma a forma

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(\mathbf{x}) \Psi. \quad (3.5)$$

#### 3.1.1 Conservação de probabilidade

Uma vez que o estado de um sistema e sua subsequente evolução temporal são determinados por uma função de onda inicial  $\Psi(\mathbf{x}, t_0)$ , é importante verificar sob que condições a dinâmica do sistema preserva a normalização desta. Para tanto calculamos  $\frac{d}{dt} \int d^3 \mathbf{x} |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2$ , onde a integração é feita sobre o espaço todo. Para que haja coerência entre os postulados esta quantidade deve anular-se.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int d^3 \mathbf{x} |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 &= \int d^3 \mathbf{x} \left\{ \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\} \\ &= \int d^3 \mathbf{x} \frac{1}{i\hbar} \{ -(H\Psi)^* \Psi + \Psi^* H\Psi \}, \quad (3.6) \end{aligned}$$

onde utilizamos a equação de Schrödinger (3.1). Exigindo que expressão (3.6) acima seja nula, temos que o operador  $H$  deve ser hermitiano. Este fato é mais do que natural uma vez que a hamiltoniana é o operador associado à energia e conseqüentemente  $H$  deve ser hermitiano.

Para entendermos melhor este resultado calcularemos  $\frac{d}{dt} \int_V d^3 \mathbf{x} |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2$ , onde  $V$  é um volume arbitrário do espaço. Consideraremos ainda que  $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$ .

$$\frac{d}{dt} \int_V d^3 \mathbf{x} |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \int_V d^3 \mathbf{x} \left\{ \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\},$$

<sup>1</sup>Interprete este resultado usando as relações de incerteza.

$$\begin{aligned}
 &= \int_V d^3\mathbf{x} \left\{ \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{i}{\hbar} \Psi^* \Psi (V^* - V) \right\}, \quad (3.7)
 \end{aligned}$$

aonde novamente utilizamos a equação (3.1). Considerando que o potencial  $V$  é real obtemos que

$$\int_V d^3\mathbf{x} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 = \int_V d^3\mathbf{x} \nabla \cdot \left[ \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \right], \quad (3.8)$$

$$= \frac{i\hbar}{2m} \int_S d\mathbf{S} \cdot [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*], \quad (3.9)$$

onde utilizamos o teorema de Gauss para obter a última igualdade e  $\mathcal{S}$  é a superfície contendo o volume  $V$ .

Inicialmente vamos reobter a conservação de probabilidade, mostrando que no limite de  $V$  tendendo a todo espaço, a última integral é nula. Uma vez que  $\Psi(\mathbf{x}, t)$  é uma função contínua de  $t$ , a integral

$$\int_V d^3\mathbf{x} |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2$$

também é contínua e por isso finita, já que a condição inicial o é. Logo, o comportamento assintótico<sup>2</sup>, *i.e.* para  $|\mathbf{x}| = R$  grande, de  $\Psi(\mathbf{x}, t)$  é  $\mathcal{O}(R^{-3/2-\epsilon})$ , onde  $\epsilon$  é positivo e arbitrário. Com isso, o comportamento a grandes distâncias ( $R$ ) do integrando da Eq. (3.9) é  $\mathcal{O}(R^{-4})$ , e a integral anula-se para  $R \rightarrow \infty$  como  $R^{-2}$ . Portanto, a normalização da função de onda é preservada pela evolução temporal.

Dado que o volume utilizado  $V$  é arbitrário, podemos interpretar a Eq. (3.8) como uma lei local de conservação de probabilidade, a qual afirma que a diminuição da probabilidade em um determinado elemento de volume é igual ao fluxo de probabilidade através de sua superfície. Podemos escrever esta lei na forma diferencial

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (3.10)$$

---

<sup>2</sup>Estas considerações valem para espaços tridimensionais.

onde

$$\rho = |\Psi|^2, \quad (3.11)$$

$$\mathbf{J} \equiv \frac{\hbar}{i2m} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*]. \quad (3.12)$$

Note que a corrente de probabilidade ( $\mathbf{J}$ ) é **real** e que a expressão (3.10) é totalmente análoga à expressão para a conservação da carga elétrica. Mais ainda, podemos reescrever esta expressão na forma

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2} [\Psi^* \mathbf{v} \Psi + (\mathbf{v} \Psi)^* \Psi], \quad (3.13)$$

onde  $\mathbf{v}$  é o operador velocidade  $\mathbf{p}/m$ . Esta última expressão também é válida para sistemas imersos num campo magnético  $\mathbf{B} = \nabla \wedge \mathbf{A}$  desde que utilizemos  $\mathbf{v} = (\mathbf{p} - q\mathbf{A})/m$ , onde  $q$  é carga elétrica da partícula.

### Exemplo: Partícula livre

A corrente de probabilidade  $\mathbf{J}$  associada à solução (3.3) é dada por

$$\mathbf{J} = |N|^2 \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{1}{V} \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad (3.14)$$

a qual nada mais é do que a velocidade da partícula ( $\mathbf{p}/m$ ) multiplicada pela densidade de probabilidade ( $1/V$ ). É trivial verificar que o fluxo através de qualquer superfície fechada é nulo, pois  $\mathbf{J}$  é constante. Esta expressão é análoga a que obtemos para a conservação da carga elétrica, principalmente quando notamos que  $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$ !

### Observação

Uma vez que a equação de Schrödinger (3.1) é linear podemos sempre obter soluções que satisfazem a condição de normalização

$$\int d^3\mathbf{x} |\Psi|^2 = 1.$$

Dada uma solução ( $\Phi$ ) da Eq. (3.1), a qual não obedece esta condição, podemos multiplicá-la por uma constante conveniente, devido a linearidade da equação, de forma a obter uma função de onda normalizada

( $\Psi_{\text{nor}}$ ).

$$\Psi_{\text{nor}}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{\int d^3\mathbf{x} |\Phi(\mathbf{x}, t)|^2}} \Phi(\mathbf{x}, t) \quad (3.15)$$

Para que esta última expressão seja verdadeira  $\int d^3\mathbf{x} |\Phi(\mathbf{x}, t)|^2$  deve ser independente do tempo, fato que acabamos de demonstrar.

### 3.2 Solução formal da Equação de Schrödinger

Para obter uma solução formal da equação de Schrödinger dependente do tempo (3.1), dadas uma hamiltoniana  $H$  independente do tempo e uma condição inicial  $\Psi(\mathbf{x}, t = 0)$ , utilizaremos o método de separação de variáveis. Este problema reduz-se a um problema de autovalores quando procuramos soluções particulares de (3.1) da forma

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = u(\mathbf{x}) T(t) . \quad (3.16)$$

De fato, substituindo este *ansatz* em (3.1) obtemos que<sup>3</sup>

$$i\hbar \frac{dT}{dt} = E T , \quad (3.17)$$

$$Hu = E u , \quad (3.18)$$

onde  $E$  é uma constante. A equação para  $T$  é fácil de resolver, sendo que  $T = \exp(-iEt/\hbar)$ . Logo, se conhecermos a solução para o problema de autovalores da hamiltoniana

$$Hu_n = E_n u_n ,$$

as soluções particulares da equação de Schrödinger dependente do tempo são dadas por

$$\Psi_n(\mathbf{x}, t) = u_n(\mathbf{x}) e^{-iE_n t/\hbar} . \quad (3.19)$$

Note que para estas soluções, a densidade de probabilidade

$$|\Psi_n(\mathbf{x}, t)|^2 = |u_n(\mathbf{x})|^2 \quad (3.20)$$

---

<sup>3</sup>Aplice o método de separação de variáveis e veja que isto é verdade.

é independente do tempo. Por esta razão os estados  $\Psi_n$  são chamados de **estados estacionários**.

Uma vez que a equação de Schrödinger dependente do tempo é linear sabemos que uma combinação linear dessas funções

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_n c_n \Psi_n(\mathbf{x}, t) \quad (3.21)$$

também é solução, caso os  $c_n$ 's sejam constantes. Neste ponto é natural indagar se esta é a solução geral da Eq. (3.1). A resposta é **SIM** ! Para verificar se isto é verdade devemos mostrar que dada uma condição inicial arbitrária podemos escrever a solução do problema de valor inicial na forma da Eq. (3.21).

O “*posturema*” enunciado no capítulo anterior permite-nos escrever  $\Psi(\mathbf{x}, t = 0)$  como uma combinação linear dos  $u_n$ .

$$\Psi(\mathbf{x}, t = 0) = \sum_n d_n u_n(\mathbf{x}), \quad (3.22)$$

onde as constantes  $d_n$  são dadas por

$$d_n = \int d^3\mathbf{x} u_n^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}, t = 0), \quad (3.23)$$

desde que tomemos a normalização dos autovetores tal que

$$\int d^3\mathbf{x} u_n^*(\mathbf{x}) u_m(\mathbf{x}) = \delta_{n,m}. \quad (3.24)$$

Escolhendo os  $c_n$ 's da Eq. (3.21) como sendo dados por  $c_n = d_n$ , temos que  $\Psi(\mathbf{x}, t)$  descrita por (3.21) satisfaz a condição inicial. Logo, esta é a solução geral do problema.

Em suma, para obtermos uma solução formal da equação de Schrödinger dependente do tempo devemos seguir os seguintes passos:

- Resolver o problema de autovalores  $Hu_n = E_n u_n$ .
- Expandir a condição inicial nos autovetores de  $H$  como em (3.22).
- Substituir os coeficientes ( $d_n$ ) da expansão de  $\Psi(\mathbf{x}, 0)$  por  $d_n \exp(-iE_n t/\hbar)$ , resultando assim a expansão em série (3.21) para a solução  $\Psi(\mathbf{x}, t)$ .

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_n d_n e^{-iE_n t/\hbar} u_n(\mathbf{x}) \quad (3.25)$$



### 3.3 Primeira Aplicação: Partícula Livre

Com o intuito de ilustrar o procedimento acima para a obtenção da evolução temporal dos estados, consideremos uma partícula livre, cuja hamiltoniana é  $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ . Neste caso o problema de autovalores da hamiltoniana escreve-se como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u = E u, \quad (3.26)$$

o qual admite soluções da forma<sup>4</sup>

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad (3.27)$$

com os correspondentes autovalores sendo dados por

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (3.28)$$

Logo, as soluções particulares deste problema são

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}, t) = e^{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \frac{E_{\mathbf{k}} t}{\hbar}\right)}. \quad (3.29)$$

O próximo passo na solução formal da evolução temporal deste sistema é expandir a condição inicial  $\Psi(\mathbf{x}, t = 0)$  na base das autofunções da hamiltoniana. Uma vez que o conjunto dos autovalores de  $H$  é contínuo a soma sobre os autoestados em (3.22) é transformada numa integral em  $\int d^3\mathbf{k}$

$$\Psi(\mathbf{x}, t = 0) = \int d^3\mathbf{k} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad (3.30)$$

onde  $g(\mathbf{k})$  são os coeficientes da expansão em termos dos autovetores. É fácil ver que  $g(\mathbf{k})$  é a transformada de Fourier de  $\Psi(\mathbf{x}, t = 0)$ , a qual toma a forma

$$g(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \Psi(\mathbf{x}, t = 0). \quad (3.31)$$

---

<sup>4</sup>Existe um problema técnico com a normalização destes autovetores, o qual será tratado em detalhe no próximo capítulo.

A partir do que foi exposto acima, temos que a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo de uma partícula livre é dada por

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \int d^3\mathbf{k} g(\mathbf{k}) e^{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2m}t\right)}, \quad (3.32)$$

onde  $g(\mathbf{k})$  é obtida usando a Eq. (3.31).

Para compreendermos melhor as conseqüências de (3.32), consideremos uma partícula livre unidimensional cuja condição inicial é dada por

$$\Psi(x, t = 0) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{ik_0x} e^{-\frac{\alpha}{2}x^2}. \quad (3.33)$$

Como vimos anteriormente, este estado é caracterizado por

$$\langle x \rangle = 0, \quad (3.34)$$

$$\langle p \rangle = \hbar k_0, \quad (3.35)$$

$$(\Delta x)^2 = \frac{1}{2\alpha}, \quad (3.36)$$

$$(\Delta p)^2 = \frac{\hbar^2\alpha}{2}. \quad (3.37)$$

Utilizando (3.31)<sup>5</sup>, temos que os coeficientes da expansão deste estado na base de autovetores da hamiltoniana são dados por

$$g(k) = \left(\frac{1}{4\pi^3\alpha}\right)^{1/4} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2\alpha}}. \quad (3.38)$$

Agora com a ajuda de (3.32), temos que o estado do sistema num dado instante  $t$  é dado por

$$\Psi(x, t) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{1}{1 + i\hbar\alpha t/m}} \exp\left\{-\frac{\alpha}{2} \frac{(x - v_g t)^2}{1 + i\hbar\alpha t/m}\right\} e^{i\left(k_0x - \frac{\hbar k_0^2}{2m}t\right)}, \quad (3.39)$$

onde  $v_g = \hbar k_0/m$  é a velocidade do centro do pacote de ondas. Note que devido a evolução temporal a forma do pacote alterou-se, fato este que pode ser visto a partir da distribuição de probabilidades em  $x$

$$|\Psi(x, t)|^2 = \sqrt{\frac{1}{\Gamma^2(t)\pi}} \exp\left\{-\frac{(x - v_g t)^2}{\Gamma^2(t)}\right\}, \quad (3.40)$$

---

<sup>5</sup>Note que no caso unidimensional o fator  $(2\pi)^3$  em (3.31) deve ser substituído por  $2\pi$ .

cuja largura  $\Gamma(t) = \sqrt{(1 + \hbar^2 \alpha^2 t^2 / m^2)} / \alpha$  é dependente do tempo. Esta distorção é devida a relação de dispersão (3.28) ser não linear, isto é  $E_k$  não é proporcional a  $k$ . É sempre bom lembrar que as ondas eletromagnéticas no vácuo propagam-se sem distorção por causa da sua relação de dispersão ser linear.

É interessante calcular alguns valores esperados como função do tempo:

$$\langle x \rangle = v_g t, \quad (3.41)$$

$$\langle p \rangle = \hbar k_0, \quad (3.42)$$

$$(\Delta x)^2 = \frac{1}{2\alpha} + \frac{\hbar^2 \alpha}{2m^2} t^2, \quad (3.43)$$

$$(\Delta p)^2 = \frac{\hbar^2 \alpha}{2}, \quad (3.44)$$

os quais permitem verificar que os valores médios de  $x$  e  $p$  possuem um comportamento clássico, *i.e.* sua evolução temporal é idêntica a de uma partícula clássica. Contudo, note que  $\Delta x$  cresce com o tempo, ao passo que  $\Delta p$  permanece constante. Isto faz com que o produto  $\Delta x \Delta p$  seja uma função crescente do tempo.

### 3.4 Equação de Movimento para Médias

Vamos agora deduzir a equação de movimento para médias de observáveis a partir da equação de Schrödinger para os estados. Para tanto calculamos

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{d}{dt} \int d^3 \mathbf{x} \Psi^* A \Psi, \quad (3.45)$$

$$= \int d^3 \mathbf{x} \left\{ \left( \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)^* A \Psi + \Psi^* A \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\}, \quad (3.46)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \int d^3 \mathbf{x} \{ - (H \Psi)^* A \Psi + \Psi^* A H \Psi \}, \quad (3.47)$$

onde utilizamos a equação de Schrödinger (3.1) para  $\Psi$  e assumimos que o observável  $A$  não depende explicitamente do tempo. Uma vez

que  $H$  é hermitiano, podemos reescrever esta expressão como

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int d^3\mathbf{x} \Psi^* (-HA + AH)\Psi, \quad (3.48)$$

ou seja,

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle. \quad (3.49)$$

Logo, temos que o valor esperado de operadores que comutam com a hamiltoniana do sistema são constantes no tempo. Por exemplo, no caso de uma partícula livre temos que  $\langle p \rangle$  é uma constante de movimento. Ainda para este sistema, utilizando (3.49) obtemos que

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \frac{1}{m} \langle p \rangle. \quad (3.50)$$

Dado que  $\langle p \rangle$  é constante segue que  $\langle x \rangle(t) = \langle x \rangle(0) + \frac{\langle p \rangle}{m}t$ . Note que estes fatos foram verificados explicitamente no exemplo acima.

### 3.5 Recuperando a Física Clássica

No capítulo anterior e neste postulamos o que entendemos por Mecânica Quântica, a qual é muito diferente da Mecânica Clássica, mesmo em aspectos qualitativos. Uma vez que esperamos que a Física Quântica deva reduzir-se à Clássica, é natural indagar quais as condições para que isto ocorra.

O exemplo que analisamos acima da evolução de um estado gaussiano de uma partícula livre sugere que a conexão entre observáveis clássicos e quânticos é que os primeiros podem ser entendidos como sendo dados pelos valores médios dos correspondentes quânticos. Para verificar se isto de fato é verdade devemos reobter as leis de Newton usando médias, *i.e.* precisamos verificar se

$$\langle \mathbf{p} \rangle = m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{x} \rangle, \quad (3.51)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = -\nabla V(\langle \mathbf{x} \rangle). \quad (3.52)$$

## 42 Capítulo 3. Postulado Dinâmico da Mecânica Quântica

Para obter  $\frac{d}{dt}\langle \mathbf{x} \rangle$  devemos utilizar a Eq. (3.49) e portanto calcular  $[\mathbf{x}, H]$ . Admitindo que a hamiltoniana do sistema é da forma  $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$ , temos que  $[\mathbf{x}, H] = i\hbar\mathbf{p}/m$ . Logo, a Eq. (3.51) é válida.

Concentremo-nos agora na evolução temporal de  $\langle \mathbf{p} \rangle$ . Uma vez que

$$[\mathbf{p}, H] = \left[ \mathbf{p}, \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right] + [\mathbf{p}, V(\mathbf{x})], \quad (3.53)$$

$$= \frac{\hbar}{i} \nabla V, \quad (3.54)$$

a expressão (3.49) conduz a

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3 \mathbf{x} \Psi^* (-\nabla V) \Psi = \langle -\nabla V \rangle. \quad (3.55)$$

Este resultado é chamado de *Teorema de Ehrenfest*.

Logo, para que a Mecânica Clássica seja um limite da Quântica, devemos comparar (3.52) e (3.55), o que conduz à condição

$$\langle \nabla V \rangle = \nabla V(\langle \mathbf{x} \rangle), \quad (3.56)$$

o que em geral não é válido. Todavia, esta igualdade é uma boa aproximação se a variação do potencial for lenta na região em que  $\Psi$  é não nula, *i.e.* as dimensões características da função de onda  $\Psi$  são muito menores que as distâncias típicas do potencial.

### 3.6 Resumo do Formalismo

Os princípios básicos da Mecânica Quântica são:

**Estados** são dados por funções de onda  $\Psi(\mathbf{x}, t)$ , cujo módulo ao quadrado é a densidade de probabilidade da partícula estar no ponto  $\mathbf{x}$ . O conjunto dos estados forma um espaço vetorial devido ao princípio da superposição. Mais ainda, duas funções diferindo apenas por uma constante multiplicativa são consideradas iguais.

**Observáveis** estão associados a operadores lineares hermitianos através da regra  $A_{\text{op}} = A_{\text{cl}}(\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla, \mathbf{x})$ , sendo suas médias dadas por

$$\langle A \rangle = \int d^3 \mathbf{x} \Psi^* A_{\text{op}} \Psi.$$

**Evolução temporal** dos estados obedece a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, t) = H \Psi(\mathbf{x}, t) .$$

Partindo dos postulados da Mecânica Quântica temos o aparecimento de problemas de autovalores em diversas situações, tais como na previsão de resultados experimentais e na solução formal de problemas de valor inicial. Antes de resolvermos diversos problemas de autovalores vamos resumir sua utilização na solução formal destes problemas.

### Medidas

Os resultados possíveis de medidas da grandeza física  $A$  são os autovalores ( $a_n$ ) do operador hermitiano  $A$  associado a esta quantidade.

$$A u_n = a_n u_n$$

Para operadores hermitianos o conjunto dos autovetores  $\{u_n\}$  forma uma base do espaço dos estados e qualquer estado pode ser escrito na forma

$$\Psi = \sum_n c_n u_n , \quad (3.57)$$

onde os  $c_n$ 's são constantes. Mais ainda, escolhendo a normalização dos autovetores tal que

$$\int d^3 \mathbf{x} u_n^*(\mathbf{x}) u_m(\mathbf{x}) = \delta_{m,n} , \quad (3.58)$$

temos que

$$c_n = \int d^3 \mathbf{x} u_n^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) . \quad (3.59)$$

Como vimos anteriormente, para um sistema no estado  $\Psi$ , a probabilidade do resultado de uma medida o ser autovalor  $a_n$  é dada por

$$|c_n|^2 = \left| \int d^3 \mathbf{x} u_n^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) \right|^2 , \quad (3.60)$$

sendo que devemos adotar a normalização (3.58) para que esta expressão seja válida. Logo, para obter a distribuição de probabilidade das medidas de  $A$  devemos seguir os seguintes passos:

## 44      Capítulo 3. Postulado Dinâmico da Mecânica Quântica

- Resolver o problema de autovalores do operador  $A$ .
- Expandir o estado  $\Psi$  na base de autovetores de  $A$ , como em (3.57).
- As probabilidades dos autovalores são dadas por (3.60).

### **Evolução temporal**

Dado um sistema cuja hamiltoniana é  $H$  e o estado inicial  $\Psi(\mathbf{x}, 0)$ , a evolução temporal deste estado é obtida seguindo a seguinte receita:

- Resolver o problema de autovalores da hamiltoniana  $Hu_n = E_n u_n$ .
- Expandir  $\Psi(\mathbf{x}, 0)$  na base dos  $\{u_n\}$ .
- Substituir  $c_n$  em (3.57) por  $c_n \exp(-iE_n t/\hbar)$  para obter a expansão de  $\Psi(\mathbf{x}, t)$ .

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar} u_n(\mathbf{x}) . \quad (3.61)$$