III.D - Implicações Físicas da Equação de Schrödinger

III.D.1 - Propriedades gerais da Equação de Schrödinger

A eq. de Schrödinger: $i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle$:

* é determinística no sentido que o estado do sistema entre duas medidas evolui de uma maneira completamente determinada por esta equação de primeira ordem em t. A indeterminação surge quando uma quantidade física é medida.
* é linear e homogênea $\Rightarrow$ princípio da superposição: se $|\psi_1(t)\rangle$ e $|\psi_2(t)\rangle$ são soluções então $|\psi(t)\rangle = \lambda_1|\psi_1(t)\rangle + \lambda_2|\psi_2(t)\rangle$, com λ_1 e λ_2 números complexos, também é solução.
* a norma $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle$ permanece constante:

$$\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 0$$

Demonstração: $\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}H(t)|\psi(t)\rangle$

Tomando o adjunto: $\frac{d}{dt}\langle\psi(t)| = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi(t)|H(t)$

Assim: $\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \left(\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|\right)|\psi(t)\rangle +$

$$\langle \Psi(t) | \frac{d}{dt} | \Psi(t) \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle \Psi(t) | H(t) | \Psi(t) \rangle +$$

$$+ \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi(t) | H(t) | \Psi(t) \rangle = 0 \qquad \text{c.q.d.}$$

Ou seja: $\langle \Psi(t_0) | \Psi(t_0) \rangle = \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \int d^3r \, |\Psi(\vec{r},t)|^2 = 1$

A evolução temporal não modifica a probabilidade global de encontrarmos a partícula em todo o espaço.

Definimos $\rho(\vec{r},t) = |\Psi(\vec{r},t)|^2$ como a densidade de probabilidade.

$d\mathcal{P}(\vec{r},t) = \rho(\vec{r},t)\, d^3r$ = probabilidade de encontrar no instante t a partícula no volume infinitesimal d^3r em torno do ponto $\vec{r}$.

A eq. de Schrödinger na representação $\{|\vec{r}\rangle\}$ para uma partícula sujeita a um potencial escalar $V(\vec{r},t)$ é:

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

o complexo conjugado da eq. acima é:

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

Agora, se fizermos: $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r},t) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\Psi^*(\vec{r},t)\, \Psi(\vec{r},t) \right)$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t) = \left(\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\vec{r},t)\right)\cdot\Psi(\vec{r},t) + \Psi^*(\vec{r},t)\left(\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)\right)$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\left\{\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^*(\vec{r},t) - \cancel{V(\vec{r},t)\Psi^*(\vec{r},t)}\right\}\Psi(\vec{r},t) +$$

$$+ \Psi^*(\vec{r},t)\cdot\frac{1}{i\hbar}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + \cancel{V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)}\right\}$$

$$= \frac{\hbar}{2mi}\left\{\Psi(\vec{r},t)\nabla^2\Psi^*(\vec{r},t) - \Psi^*(\vec{r},t)\nabla^2\Psi(\vec{r},t)\right\}$$

Passando tudo para o 1º membro temos:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t) + \frac{\hbar}{2mi}\left\{\Psi^*(\vec{r},t)\nabla^2\Psi(\vec{r},t) - \Psi(\vec{r},t)\nabla^2\Psi^*(\vec{r},t)\right\} = 0$$

Definindo a corrente de probabilidade:

$$\vec{J}(\vec{r},t) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*\right]$$

a equação acima fica: $\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t) + \nabla\cdot\vec{J} = 0$

que a equação da conservação local da probabilidade.

Como $\frac{\lambda + \lambda^*}{2} = Re\,\lambda$, podemos reescrever:

$$J(\vec{r},t) = \frac{1}{m} Re\left[\Psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\nabla\Psi\right)\right]$$

* Interpretação de $J(\vec{r},t)$

Do eletromagnetismo clássico:

$$J = \frac{i}{A} = \frac{q}{t} \cdot \frac{1}{A} = \frac{\Delta x}{\Delta x} \cdot \frac{q}{t} \cdot \frac{1}{A} = v \cdot \frac{q}{V} = v \cdot \rho$$

i = corrente

A = área

v = velocidade

V = volume

ρ: densidade de carga

Note que:

$$\langle |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}| \rangle = \langle \Psi | r\rangle\langle r | \Psi\rangle = \rho = |\Psi|^2$$

Também: $\langle \vec{r} | \vec{P} | \Psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla \langle \vec{r} | \Psi \rangle$

onde $\vec{P}$ é o operador momentum.

Mas $\frac{\vec{P}}{m}$ é a velocidade.

Notamos agora que:

$$\vec{J} = \langle \vec{K}(\vec{r}) \rangle \quad \text{onde:}$$

$$\vec{K}(\vec{r}) = \frac{1}{2m} \left[|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}| \vec{P} + \vec{P} |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}| \right]$$

Com os resultados acima, vemos que o operador $\vec{K}(\vec{r})$ é a forma simetrizada do produto da densidade de probabilidade pela velocidade, o que dá, (em analogia) a densidade de corrente vetorial no eletromagnetismo.

Exemplo: onda plana: $\Psi(\vec{r},t) = A e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \; ; \quad \rho(\vec{r},t) = |\Psi(\vec{r},t)|^2 = \Psi\Psi^* = |A|^2$$

$$\vec{J}(\vec{r},t) = \frac{1}{m} \mathrm{Re}\left[\Psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi\right] = \frac{1}{m} \mathrm{Re}\left[A^* e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \frac{\hbar}{\cancel{i}} A e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \cancel{i} (k_x \hat{i} + k_y \hat{j} + k_z \hat{k})\right]$$

$$\vec{J}(\vec{r},t) = \frac{1}{m} |A|^2 \hbar \vec{k} = |A|^2 \frac{\vec{p}}{m} = \rho \, \vec{V}_G$$

velocidade de grupo

Visto que tanto $\vec{J}(\vec{r},t)$ com $\rho(\vec{r},t)$ não dependem nem $\vec{r}$ ou t o fluxo de probabilidade associado com a onda plana está num "estado estacionário", além de ser homogêneo e uniforme.

III.D.1.d. Evolução do valor médio de um observável

Vimos anteriormente que $\langle A \rangle_\psi = \langle \psi | A | \psi \rangle$ é o valor médio do observável A no estado $|\psi\rangle$. Se $|\psi\rangle$ é função do tempo então:

$$\langle A \rangle (t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle$$

e o valor médio pode ter uma dependência temporal através de $|\psi(t)\rangle$.

Além disso, o próprio A pode ter uma dependência explícita no tempo: $A = A(t)$

III.D.1.d.α - Fórmula geral

Fazendo a derivada em relação ao tempo:

$$\frac{d}{dt}\langle \Psi(t)|A(t)|\Psi(t)\rangle = \left(\frac{d}{dt}\langle \Psi(t)|\right)A(t)|\Psi(t)\rangle +$$

$$+\langle \Psi(t)|\left(\frac{\partial}{\partial t}A(t)\right)|\Psi(t)\rangle + \langle \Psi(t)|A(t)\left(\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle\right)$$

Mas, pela eq. de Schrödinger:

$$\frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}H(t)|\Psi(t)\rangle \text{ e}$$

$$\frac{d}{dt}\langle \Psi(t)| = -\frac{1}{i\hbar}\langle \Psi(t)|H(t)$$

Substituindo: $\frac{d}{dt}\langle \Psi(t)|A(t)|\Psi(t)\rangle =$

$$= -\frac{1}{i\hbar}\langle \Psi|HA|\Psi\rangle + \langle \Psi|\frac{\partial}{\partial t}A|\Psi\rangle +$$

$$+\frac{1}{i\hbar}\langle \Psi|AH|\Psi\rangle$$

Ou seja:

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{d}{dt}\langle \Psi(t)|A(t)|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle \Psi(t)|[A(t), H(t)]|\Psi(t)\rangle$$

$$+\left\langle \frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle$$

III.D.1.d.β - Aplicação aos observáveis $\vec{R}$ e $\vec{P}$ - Teorema de Ehrenfest

Vamos aplicar a eq. (D-27) aos observáveis $\vec{R}$ e $\vec{P}$. Consideremos uma partícula sem spin num potencial estacionário $V(\vec{r})$. O operador Hamiltoniano é: $H = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{R})$. Temos:

$$\frac{d}{dt}\langle \vec{R} \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [R, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial \vec{R}}{\partial t} \right\rangle$$

$$\frac{d}{dt}\langle \vec{P} \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [\vec{P}, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \right\rangle$$

mas $\vec{R}$ e $\vec{P}$ não dependem do tempo logo:

$$\frac{d}{dt}\langle \vec{R} \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [\vec{R}, H] \rangle \quad e \quad \frac{d\langle \vec{P} \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [\vec{P}, H] \rangle$$

Assim:

$$\frac{d}{dt}\langle \vec{R} \rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\{ \frac{1}{2m}\langle [\vec{R}, P^2] \rangle + \underbrace{\langle [\vec{R}, V(\vec{R})] \rangle}_{=0} \right\}$$

$$[\vec{R}, P^2] = [\vec{R}, \vec{P}\cdot\vec{P}] = [\vec{R}, \vec{P}]\vec{P} + \vec{P}[\vec{R}, \vec{P}] =$$

$$= 2\vec{P}[\vec{R}, \vec{P}] = 2i\hbar\vec{P}$$

$$\frac{d}{dt}\langle \vec{R} \rangle = \frac{1}{\cancel{i\hbar}}\frac{1}{\cancel{2}m}\langle \cancel{2i\hbar}\vec{P} \rangle = \frac{\langle \vec{P} \rangle}{m} \qquad (D\text{-}34)$$

Para o operador $\vec{P}$ temos:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{P}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\{\underbrace{\langle[\vec{P},\frac{P^2}{2m}]\rangle}_{0} + \langle[\vec{P},V(\vec{R})]\rangle\}$$

Usando a propriedade: $[P, G(X)] = -i\hbar G'(X)$

temos: $[\vec{P}, V(\vec{R})] = -i\hbar\vec{\nabla}V(\vec{R})$

Portanto: $\frac{d}{dt}\langle\vec{P}\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left(-i\hbar\langle\vec{\nabla}V(\vec{R})\rangle\right)$

$$= -\langle\vec{\nabla}V(\vec{R})\rangle \qquad (D\text{-}35)$$

As relações (D-34) e (D-35) acima expressam o chamado "Teorema de Ehrenfest", cuja forma é análoga às Hamilton-Jacobi para uma partícula:

$$\frac{d}{dt}\vec{r} = \frac{\vec{p}}{m} \quad e \quad \frac{d}{dt}\vec{p} = -\vec{\nabla}V(\vec{r})$$

<u>Interpretação do Teorema de Ehrenfest</u>

$\langle\vec{R}\rangle$ representa um conjunto de três números dependentes do tempo $\{\langle X\rangle, \langle Y\rangle, \langle Z\rangle\}$. Chamamos o ponto $\langle\vec{R}\rangle_t$ o centro do pacote de ondas no instante t. Não podemos no entanto falar, a rigor, em trajetória, visto que o pacote de ondas tem uma certa extensão. Porém, se essas dimensões forem pequenas comparadas com as outras distâncias envolvidas no problema podemos aproximar o pacote de ondas pelo seu centro. Nesse limite não há diferença apreciável entre as descrições clássica e quântica da partícula.

Questão: o movimento do centro do pacote de onda obedece as leis da mecânica clássica?

Da (D-34) temos que a velocidade do centro do pacote é igual ao valor médio do momento dividido pela massa m. Como consequência disso e usando a (D-35) temos:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{P}\rangle = \frac{d}{dt}\left(m\frac{d}{dt}\langle\vec{R}\rangle\right)$$

$$= m\frac{d^2}{dt^2}\langle\vec{R}\rangle = -\langle\vec{\nabla}V(\vec{R})\rangle$$

Portanto, se $-\langle\vec{\nabla}V(\vec{R})\rangle = \vec{F}_{clássica} =$

$$= \left[-\vec{\nabla}V(\vec{r})\right]_{\vec{r}=\langle\vec{R}\rangle}$$

onde $\vec{F}_{clássica}$ é a força clássica no ponto onde o centro do pacote está situado, então podemos dizer que o centro do pacote obedece as leis da mecânica clássica. Mas isso, em geral, não é verdade, pois o valor médio de uma função não é em geral igual ao seu valor calculado no valor médio da variável.

Exemplo: $V(x) = \lambda x^n$

$$\vec{\nabla} V = \lambda n x^{n-1} \qquad \langle \vec{\nabla} V(\vec{R}) \rangle = \langle \lambda n X^{n-1} \rangle$$

$$[\nabla V(\vec{r})]_{\vec{r}=\langle \vec{R} \rangle} = [\lambda n x^{n-1}]_{x=\langle X \rangle}$$

$$= \lambda n \langle X \rangle^{n-1}$$

mas, em geral: $\langle X^{n-1} \rangle \neq \langle X \rangle^{n-1}$

por exemplo, se $n=3$ temos:

$$\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \Delta X \neq 0$$

No entanto, para os casos:

$n = 0 \Rightarrow V(x) = \text{constante} \Rightarrow$ partícula livre

$n = 1 \Rightarrow V(x) = \lambda X \Rightarrow$ campo de força uniforme

$n = 2 \Rightarrow V(x) = \lambda X^2 \Rightarrow$ oscilador harmônico

$\langle X^{n-1} \rangle = \langle X \rangle^{n-1}$ e o centro do pacote de onda obedece rigorosamente as leis da mecânica clássica.

Situações quase-clássicas

Temos que:

$$\langle \vec{\nabla} V(\vec{R}) \rangle = \int d^3r \, \Psi^*(\vec{r},t) \, \vec{\nabla} V(\vec{r}) \, \Psi(\vec{r},t)$$

$$= \int d^3r \, |\Psi(\vec{r},t)|^2 \, \vec{\nabla} V(\vec{r})$$

Se o pacote de onda for altamente localizado então $|\Psi(\vec{r},t)|^2$ assume valores não-dezprezíveis numa região muito pequena. Ou seja, nesse intervalo $V(\vec{r})$ ainda não variou apreciavelmente. Nesse caso, podemos considerar $\vec{\nabla} V(\vec{r})$ como uma constante e retirá-lo da integral:

$$\langle \vec{\nabla} V(\vec{R}) \rangle = \left[\vec{\nabla} V(\vec{r}) \right]_{\vec{r} = \langle \vec{R} \rangle} \cdot \underbrace{\int d^3r \, |\Psi(\vec{r},t)|^2}_{=1}$$

No limite macroscópico, onde o comprimento de onda de de Broglie é muito menor que a distância na qual o potencial varia, os pacotes de onda podem ser considerados suficientemente pequenos, assim o movimento do pacote é praticamente o de uma partícula de massa m clássica.