

Capítulo 4

Representação das coordenadas e aplicações

4.1 Representação na Base dos Autovetores de Q

Uma representação em M.Q. consiste em escolher uma base $\{|u_i\rangle\}$ (conjunto completo ortonormal) e representar o vetor de estado $|\psi\rangle$ nessa base, com os coeficientes de expansão c_i dados por $c_i = \langle u_i | \psi \rangle$ e o vetor de estado dado por:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle. \quad (4.1)$$

Se a base escolhida for a base dos autovetores de Q (base dos autovetores do operador posição), então estamos diante de uma **representação das coordenadas**. Denotaremos essa base por $\{|x\rangle\}$. Projetando $|\psi\rangle$ nessa base obtemos:

$$|\psi\rangle = \sum_\alpha |x_\alpha\rangle \langle x_\alpha | \psi \rangle. \quad (4.2)$$

Os coeficientes da expansão $\langle \vec{x} | \psi \rangle = \psi(\vec{x})$ definem uma função contínua que é a conhecida função de onda da mecânica quântica ondulatória (aquela função que estamos acostumados a calcular em problemas clássicos de potencial quadrado, potencial degrau, etc.).

Comparando a ação de um operador $A|\psi\rangle = \sum_\alpha |x_\alpha\rangle \langle x_\alpha | A | \psi \rangle$, onde apenas incluímos a identidade antes da operação, com 4.2, mostra que na representação de coordenadas a operação de operador é definida por:

$$A\psi(\vec{r}) = \langle \vec{x} | A | \psi \rangle. \quad (4.3)$$

A operação do operador posição possui uma característica particular:

$$Q_\alpha \psi(\vec{x}) = \langle \vec{x} | Q_\alpha | \psi \rangle = x_\alpha \langle \vec{x} | \psi \rangle = x_\alpha \psi(\vec{x}), \quad (4.4)$$

ou seja, é a multiplicação da função de onda pela própria variável x_α , dado que o autovetor de Q na representação de coordenadas é a função delta de Dirac em x_α (probabilidade 1 no ponto e zero fora dele), com autovalor x_α .

Estamos agora interessados em calcular a atuação do operador momento nas funções de onda da representação das coordenadas. Calculemos a Eq. (3.34):

$$e^{-i\vec{a}\cdot\vec{P}/\hbar} |\vec{x}\rangle = |\vec{x} + \vec{a}\rangle. \quad (4.5)$$

Tomando o bra e expandindo em primeira ordem o operador para translações infinitesimais:

$$\langle \vec{x} + \vec{a} | \psi \rangle = \left\langle \vec{x} \left| 1 + \frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P} \right| \psi \right\rangle, \quad (4.6)$$

usando a definição de função de onda e calculando termo a termo vem:

$$\psi(\vec{x} + \vec{a}) = \psi(\vec{x}) + \frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P} \psi(\vec{x}), \quad (4.7)$$

comparando esse resultado com a expansão em série de Taylor em torno de $x = a$ para uma função $f(x)$:

$$f(x) = f(a) + (a) \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=a} + \dots \quad (4.8)$$

isso nos permite identificar:

$$\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P} = a \frac{d}{dx}. \quad (4.9)$$

Logo, na representação de coordenadas, o operador momento pode ser descrito, em 3 dimensões, por:

$$\mathbf{P} = -i\hbar\nabla, \quad (4.10)$$

como aparece usualmente na Eq. de Schrödinger em diversos livros texto e artigos, que geralmente aparece escrita na representação de coordenadas, como veremos a seguir.

4.2 Equação de onda e sua interpretação

Partimos da equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi\rangle = H |\psi\rangle, \quad (4.11)$$

e lembremos da equação (3.54) que define a energia cinética como sendo $(\mathbf{P} \cdot \mathbf{P})/2M$, tal que na representação das coordenadas deve valer:

$$\frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}}{2M} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2. \quad (4.12)$$

Projetando a equação de Schrödinger na representação das coordenadas, e supondo que existe um potencial escalar $W(\vec{x})$ que dá conta de todas as interações do sistema, chegamos em:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + W(\vec{x}) \right] \psi(\vec{x}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t), \quad (4.13)$$

que é a equação normalmente conhecida como equação de Schrödinger dependente do tempo.¹ Note que esta forma da equação de Schrödinger não é a forma mais geral, pois está em uma representação específica, que é a de coordenadas. A forma “livre” de representações é a Eq. (4.11).

Muito se debateu sobre o que significa a função de onda $\psi(\vec{x}, t)$, sendo comum perguntas como: Se uma função de onda descrever um elétron, o elétron descrito é uma onda ou uma partícula? Na verdade, a mecânica quântica é uma teoria fundamentada na teoria da probabilidade, e $\psi(\vec{x}, t)$ deve ser visto como a densidade de probabilidade de se encontrar o sistema em estudo (o elétron por exemplo) na posição espacial determinada por \vec{x} , no instante de tempo t . Para mais detalhes sobre a forma de se interpretar a função de onda veja o capítulo 9.

Vejamos o caso de N partículas descritas na representação das coordenadas. Necessitamos de uma base de vetores do tipo:

$$|x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)}\rangle = |x^{(1)}\rangle \otimes |x^{(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |x^{(N)}\rangle. \quad (4.14)$$

A cada um destes vetores vai estar associado uma função de onda multivariável:

$$\langle x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)} | \psi \rangle = \psi(x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)}), \quad (4.15)$$

de forma tal que a equação de Schrödinger se torna uma equação diferencial parcial (EDP) de N variáveis:

$$\begin{aligned} & \left[\sum_{n=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \sum_{n=1}^N W_n(\vec{x}^{(n)}) + V(x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)}) \right] \psi(x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)}) \\ & = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)}), \end{aligned} \quad (4.16)$$

¹Note que aqui não aparece nenhum potencial vetor. Portanto, esta equação não pode ser utilizada na presença de campo magnético.

sendo $V(x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)})$ o potencial de interação entre as partículas.

A Eq.(4.16) demonstra a inadequação de se pensar na solução ψ da equação de Schrödinger como um campo associado a uma partícula. No caso de apenas uma partícula, o espaço ordinário e o espaço das configurações são isomórficos. Entretanto, se a Eq. (4.13) representasse uma partícula, para N partículas deveríamos ter N equações de onda, e não apenas uma. Entretanto, a função de onda ψ deve ser interpretada como uma função estatística do estado, de onde podemos calcular probabilidades de distribuição, utilizando $|\psi(x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)})|^2$. Em outras palavras $|\psi(x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)})|^2$ deve ser visto como a densidade de probabilidade de se encontrar a partícula 1 em $x^{(1)}$, a partícula 2 em $x^{(2)}$ e assim por diante.

Uma suposta troca de lugar de duas partículas idênticas (por exemplo, o elétron 1 vai para $x^{(2)}$ e o elétron 2 vai para $x^{(1)}$), que faria sentido no raciocínio clássico (partícula como entidade rígida), não altera o estado quântico, e as propriedades destes “sistemas de muitos corpos” dá origem a diversos estados sem análogos clássicos, como o estado supercondutor da matéria. Além disto, como as propriedades mensuráveis estão atreladas ao quadrado da função de onda, uma troca de duas partículas pode levar à mesma função ou ao seu negativo, sem alterar a realidade. Isso dá origem à diferenciação entre bósons e férmions. O tratamento dos sistemas de muitos corpos dá origem também aos procedimentos chamados “segunda quantização”, que descrevem sistemas ondulatórios, como um oscilador harmônico ou um campo eletromagnético, como conjunto de partículas. Todos estes problemas de muitos corpos serão tratados em diferentes capítulos deste material.

Note que aqui utilizamos bastante a palavra “partícula”. Afinal de contas, o elétron, o fóton... é uma onda ou uma partícula? Imagine-se na praia, boiando na água do mar. Se você estiver depois da área de quebração das ondas, na parte mais profunda, uma onda do mar virá, passará por você e seguirá em frente sem perturbar muito você. Como você está boiando, seu corpo será levado para cima e para baixo com o passar da onda, só isso. Agora imagine-se antes da área de quebração da onda, na parte mais rasa. A onda baterá em você, e se for uma onda grande, você será jogado longe e pode até afogar. Você não acha que isso se parece mais com uma colisão de partículas?

Os conceitos de onda e partícula, que na mecânica clássica são muito distintos, na mecânica quântica se confundem e estão atrelados aos conceitos de coerência, análogo, de certa forma, ao exemplo acima da onda do mar. Neste material utilizaremos com frequência a palavra “partícula” para descrever o sistema em estudo, para evitar o uso de palavras abstratas como sistema, “ente”, “coisa”... mas que fique estabelecido que devemos abandonar a rigidez conceitual clássica a respeito de onda e partícula, e pensar na descrição

probabilística dos eventos.

4.3 Formação de estados ligados

Vamos agora estudar algumas aplicações da equação de movimento da mecânica quântica, gerada para translações temporais $t \rightarrow t' = t + s$:

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H |\psi(t)\rangle, \quad (4.17)$$

que na representação de coordenadas, assumindo que H independe do tempo (equação de Schrödinger independente do tempo):

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + W(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (4.18)$$

O que será apresentado nesta seção está apresentado no capítulo 10 do livro do Ballentine, mas representam exemplos relevantes do uso da representação de coordenadas, e serão discutidos aqui.

4.3.1 Potencial esférico

Considere que o potencial que a partícula está sujeita é um potencial com simetria esférica: $W(\mathbf{r}) = W(r)$, sendo r o módulo, em coordenadas esféricas, do vetor posição \mathbf{r} .

Nessa situação é necessário descrever o problema em coordenadas esféricas e, para tal, temos que usar o laplaciano nesse sistema de coordenadas. Ele é dado por:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{(r \sin \theta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (4.19)$$

e a equação de Schrödinger será:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2Mr^2} \psi + W(r) \psi = E \psi, \quad (4.20)$$

em que omitimos os argumentos das funções por simplicidade. Aqui L^2 é o operador momento angular ao quadrado. Ele surge naturalmente da parte angular do operador laplaciano. A solução dessa equação de autovalores é dada por uma função $u(r)/r$ multiplicada pelos harmônicos esféricos:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{u(r)}{r}, \quad (4.21)$$

com $Y_l^m(\theta, \varphi)$ é uma autofunção de L^2 e satisfaz:

$$L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (4.22)$$

A função $u(r)/r$ satisfaz a equação radial:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} + W(r) \right] u(r) = E u(r), \quad (4.23)$$

e deve satisfazer a condição de contorno $u(0) = 0$.

Antes de considerarmos a solução completa para potenciais esféricos iremos discutir as ideias gerais através de um caso analítico mais simples: o potencial quadrado. Considere o seguinte potencial:

$$W(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a, \\ 0, & r > a. \end{cases} \quad (4.24)$$

Para esse potencial a única solução aceitável que satisfaz a condição de contorno é $\sin(kr)$ com: $\hbar^2 k^2/2M = E - V_0$ com E a energia do sistema. Assim a solução ficará:

$$u(r) = N \frac{\sin(kr)}{\sin(ka)}, \quad r \leq a. \quad (4.25)$$

Para a região fora do potencial (onde a função $W(r)$ é nula) temos uma função decrescente:

$$u(r) = N e^{-\alpha(r-a)}, \quad r \leq a, \quad E < 0, \quad (4.26)$$

com $-\alpha = \hbar^2 \alpha^2/2M$. A solução L.I. a essa, $e^{\alpha r}$, é inaceitável pois diverge no infinito. Pela condição de continuidade para a função de onda encontramos:

$$\alpha = -\frac{k}{\tan(ka)}, \quad (4.27)$$

por outro lado os parâmetros k e α são relacionados por:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2MV_0}{\hbar^2} - k^2}, \quad (4.28)$$

podemos plotar ambas funções num gráfico para poder resolver para k encontrar a energia do estado ligado, $E = \hbar^2 k^2/2M - V_0$:

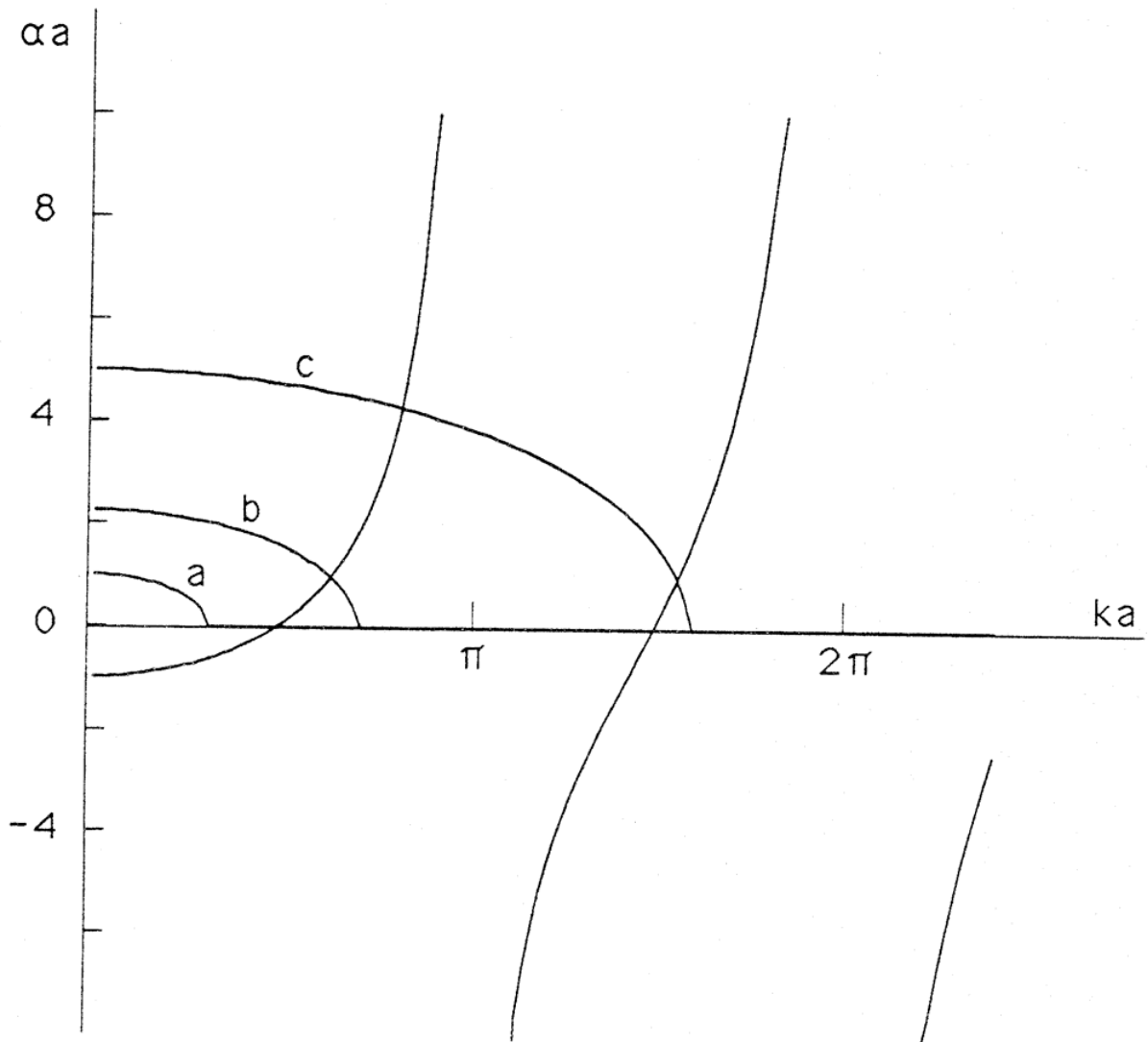


Figura 4.1: Gráficos das equações (10.11) e (10.12). Os pontos onde as duas curvas se encontram correspondem às energias de estados ligados para o potencial quadrado em coordenadas esféricas.

Note que, nesse caso, só existe um conjunto discreto de energias de estados ligados. Dependendo do valor de V_0 , entretanto, pode ser que não exista nenhuma energia de estado ligado e a partícula não fique confinada na região de potencial. Por outro lado, se V_0 é muito grande, a partícula ficará praticamente confinada na região de potencial pois as caudas das funções de onda são muito pequenas na regiões fora do potencial.

4.3.2 O átomo de hidrogênio

O átomo de hidrogênio consiste de um próton e um elétron num problema de dois corpos. Dos sistemas quânticos é o único que pode ser resolvido analiticamente. O potencial entre o próton e o elétron (numa aproximação não-relativística) é o potencial coulombiano e o hamiltoniano para o átomo será:

$$H = \frac{\mathbf{P}_e^2}{2M_e} + \frac{\mathbf{P}_p^2}{2M_p} - \frac{e^2}{|\mathbf{Q}_e - \mathbf{Q}_p|}, \quad (4.29)$$

sendo que os subíndices indicam elétron (e) e prótons (p). O problema é simplificado se usamos a massa reduzida e trabalhamos no centro de massa do sistema:

$$\mathbf{Q}_c = \frac{M_e \mathbf{Q}_e + M_p \mathbf{Q}_p}{M_e + M_p}, \quad \mathbf{Q}_r = \mathbf{Q}_e - \mathbf{Q}_p. \quad (4.30)$$

Definindo, também, a massa reduzida: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_e} + \frac{1}{M_p}$ temos que o hamiltoniano se torna:

$$H = \frac{\mathbf{P}_c^2}{2(M_e + M_p)} + \frac{\mathbf{P}_r^2}{2\mu} - \frac{e^2}{|\mathbf{Q}_r|}. \quad (4.31)$$

No problema do átomo de hidrogênio é interessante olhar para os graus de liberdade internos, dados pelo termo $\mathbf{P}_r^2/2\mu - e^2/|\mathbf{Q}_r|$ tal que o problema de autovalores na representação das coordenadas será:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{r} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (4.32)$$

em que \mathbf{r} é a posição do elétron relativa ao centro de massa do problema. Usando a discussão do início a seção §10.1 queremos resolver o problema em coordenadas esféricas (pois o potencial coulombiano é esfericamente simétrico). Definindo um parâmetro adimensional de distância $\rho = \alpha r$ com $\alpha^2 = 8\mu |E|/\hbar^2$ e definindo um parâmetro adimensional de carga $\lambda = 2\mu e^2/\alpha \hbar^2 = (\mu e^4/2\hbar^2 |E|)^{1/2}$ encontramos:

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{d}{d\rho} R \right) + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0, \quad (4.33)$$

sendo que a parte angular já foi separada e é resolvida pelos harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \varphi)$. A equação é resolvida com a condição de que λ é inteiro e dado por:

$$\lambda = n = n' + l + 1, \quad (4.34)$$

de forma que a energia do sistema será:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (4.35)$$

n é conhecido como o **número quântico principal**. Nesse sistema há um número infinito (porém contável) de estados ligados, diferentemente do sistema de potencial quadrado. O ponto limite existe pois o potencial coulombiano é de alcance infinito. As autofunções que resolvem a equação radial são os **polinômios associados de Laguerre**:

$$L_r^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} \left[e^\rho \frac{d^r}{d\rho^r} (\rho^r e^{-\rho}) \right], \quad (4.36)$$

o termo dentro de colchetes é normalmente chamado de **polinômio de Laguerre**. Com isso a solução completa para o átomo de hidrogênio será:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = - \left[\frac{4(n-l-1)!}{(na_0)^3 n [(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2} Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (4.37)$$

com $\rho = \alpha r = 2r/na_0$ em que $a_0 = \hbar^2/\mu e^2$ é um comprimento característico dos átomos conhecido como **raio de Bohr**. A função de onda para o estado fundamental do átomo de hidrogênio é dada por:

$$\psi_{100} = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}. \quad (4.38)$$

Pra finalizar a seção medidas da extensão espacial dos estados ligados do átomo de hidrogênio podem ser dadas pelos valores esperados das potências da distância r :

$$\langle r \rangle = \langle \psi_{nlm} | r | \psi_{nlm} \rangle = n^2 a_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}, \quad (4.39)$$

$$\langle r^2 \rangle = \langle \psi_{nlm} | r^2 | \psi_{nlm} \rangle = n^4 a_0^2 \left[1 + \frac{3}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1) - 1/3}{n^2} \right\} \right], \quad (4.40)$$

$$\langle r^{-1} \rangle = \langle r \rangle = \langle \psi_{nlm} | r^{-1} | \psi_{nlm} \rangle = \frac{1}{n^2 a_0}. \quad (4.41)$$

Essas soluções podem ser generalizadas para átomos hidrogenoides que possuem um elétron e carga nuclear Ze . Para isso basta substituir e^2 por Ze^2 .

4.3.3 Outros casos de interesse

O livro do Ballentine, no seu capítulo 10, trata ainda da solução de estados ligados em coordenadas parabólicas e estados ligados sem análogo clássico. O primeiro caso é de interesse no caso da presença de um campo que quebra a simetria do problema é uma direção. Os casos sem análogo clássico devem-se, por exemplo, a estados ligados gerados pela interferência de ondas refletidas em potenciais periódicos. Estudante interessado(a) pode buscar mais informação no referido livro.

4.4 Transformações de Galileu na equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger (4.13) foi obtida considerando as simetrias do espaço-tempo na geometria Euclidiana e, logicamente, é invariante às transformações de Galileu ($\vec{x} = \vec{x}' + \vec{v}t'$, $t = t'$).

Já a função de onda deve refletir a necessidade de que a densidade de probabilidade em uma região do espaço-tempo deve ser a mesma para os dois sistemas de referência S e S' :

$$|\psi(x, t)|^2 = |\psi'(x', t')|^2, \quad (4.42)$$

o que será válido sempre que as funções de onda diferirem por uma fase:

$$\psi(x, t) = e^{if(x,t)}\psi'(x', t'), \quad (4.43)$$

onde f é uma função real das coordenadas. As transformações de Galileu, neste caso, restringem f a:

$$f(x, t) = \frac{Mvx - \frac{1}{2}Mv^2t}{\hbar} \quad (4.44)$$

Este resultado leva a uma consideração importante sobre a função de onda. Considere, por simplicidade, uma partícula livre (potencial $W(x) = 0$). A solução da equação de Schrödinger é do tipo:

$$\psi'(x', t') = e^{i(kx' - \omega t')}, \quad (4.45)$$

que possui a forma de uma onda com comprimento de onda $\lambda = 2\pi/k$, que é uma autofunção do operador momento com autovalor $P = \hbar k$ e energia $E = \hbar\omega = \hbar^2 k^2 / 2M$, dando origem à relação de de Broglie entre momento de uma partícula e comprimento de onda da onda ($P = 2\pi\hbar/\lambda$), que vale nos dois sistemas de referência.

Quando a Eq.(4.43) é substituída pela forma da Eq.(4.45), temos

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= e^{if(x,t)}\psi'(x - vt, t) \\ &= \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\hbar k + Mv)x - \frac{i}{\hbar}\frac{(\hbar k + Mv)^2}{2M}t\right], \end{aligned} \quad (4.46)$$

compatível com a transformação de Galileu $\hbar k \rightarrow \hbar k' = \hbar k + Mv$. Veja, portanto, que na transformação de Galileu, o momento da partícula muda como esperado, embora o comprimento de onda de de Broglie de ψ ($P = 2\pi\hbar/\lambda$) se preserve. Isto mostra que a função de onda ψ não descreve uma onda no sentido clássico de amplitude de onda.

\implies *Resolva o exercício 4.1.*

4.5 Fluxo de probabilidade

A probabilidade de se encontrar uma partícula numa região Ω é dada por:

$$\int_{\Omega} |\psi(x, t)|^2 d^3x. \quad (4.47)$$

Calculando a derivada dessa expressão em relação ao tempo temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \psi^* \psi d^3x = \int_{\Omega} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) d^3x, \quad (4.48)$$

e usando a equação de Schrödinger (4.13) para substituir o termo da derivada temporal de ψ encontramos:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{x}, t)|^2 + \text{div} \vec{J}(x, t) = 0, \quad (4.49)$$

que é a equação de continuidade, onde $\vec{J}(x, t)$ é o vetor fluxo de probabilidade, dado por²:

$$\vec{J}(\vec{x}, t) = -\frac{i\hbar}{2M} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \frac{\hbar}{M} \text{Im}(\psi^* \nabla \psi). \quad (4.50)$$

Supondo que a função de onda é da forma $\psi(\vec{x}, t) = A(\vec{x}, t) e^{iS(\vec{x}, t)/\hbar}$, o vetor fluxo de probabilidade pode ser escrito como:

$$\vec{J}(\vec{x}, t) = \frac{A^2 \nabla S}{M}. \quad (4.51)$$

Por fim, o operador fluxo de probabilidades pode ser escrito também como função do operador velocidade (ver (3.57)) considerando $\mathbf{V} = \mathbf{P}/M = -i\frac{\hbar}{M}\nabla$. Temos então:

$$\vec{J}(\vec{x}, t) = \text{Re} [\psi^*(\vec{x}, t) V \psi(\vec{x}, t)]. \quad (4.52)$$

Se $\int |\psi|^2 d^3x = \langle \psi | \psi \rangle = 1$, a integral de $\vec{J}(\vec{x}, t)$ no espaço das configurações dá a velocidade média do estado.

\implies Resolva o exercício 4.2.

²Como na Eq. de Schrödinger utilizada neste desenvolvimento não aparece nenhum potencial vetor, esta definição do vetor fluxo de probabilidade não se aplica na presença de campo magnético.

4.6 Condições de continuidade nas funções de onda

A equação de continuidade, equação (4.49), requer que \vec{J} seja contínuo quando atravessamos superfícies de uma região para outra. Aplicando o teorema da divergência na equação (4.49) encontramos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x = - \iint_{\sigma} \vec{J}(\vec{x}, t) d^2x, \quad (4.53)$$

σ é a superfície que delimita Ω . Para a continuidade de \vec{J} em geral tanto ψ quando $\nabla\psi$ tem que ser contínuos ao atravessarmos uma superfície, mudando de regiões. Essa continuidade só não vale em potenciais infinitos ou divergentes (como a delta de Dirac, por exemplo).

4.7 Autofunções de energia da partícula livre

Nessa seção, que comentamos brevemente aqui, o autor Ballentine discute sobre autofunções que não pertencem ao espaço de Hilbert. Essas funções, como por exemplo as autofunções do operador hamiltoniano para a partícula livre, não são normalizáveis (a integral de $|\psi|^2$ diverge) e, por isso, é necessário construir o espaço de Hilbert estendido (rigged Hilbert space) que inclui funções dessa natureza, permitindo a descrição quântica de problemas cujas autofunções são não-normalizáveis.

4.8 Tunelamento

Considere a equação de Schrödinger independente do tempo em apenas uma dimensão:

$$\frac{-\hbar^2}{2M} \frac{d^2\psi}{dx^2} + W(x)\psi = E\psi. \quad (4.54)$$

Omitimos a dependência em x da função de onda, por simplicidade, e consideramos apenas a parte espacial da equação de Schrödinger original, supondo que H não depende do tempo para fazer isso.

Definamos agora uma barreira de potencial $W(x)$ descrita por:

$$W(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ V_0, & 0 < x < a, \\ 0, & x > a. \end{cases}, \quad (4.55)$$

tal que as soluções para a função de onda nas três regiões são:

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, & x < 0, \\ C e^{\beta x} + D e^{-\beta x}, & 0 < x < a, \\ A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx}, & x > a, \end{cases} \quad (4.56)$$

com:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}, \quad V_0 - E = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2M}. \quad (4.57)$$

As relações de continuidade para ψ e para $d\psi/dx$ em $x = 0$ são dadas por:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ ik & -ik \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \beta & -\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}, \quad (4.58)$$

e em $x = a$ são dadas por:

$$\begin{pmatrix} e^{\beta a} & e^{-\beta a} \\ \beta e^{\beta a} & -\beta e^{-\beta a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ ik e^{ika} & -ik e^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}. \quad (4.59)$$

Define-se a matriz de transferência:

$$[P] = [M_1]^{-1} [M_2] [M_3]^{-1} [M_4], \quad (4.60)$$

com:

$$M_1 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ ik & -ik \end{pmatrix}, \quad M_2 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \beta & -\beta \end{pmatrix} \quad (4.61)$$

$$M_3 = \begin{pmatrix} e^{\beta a} & e^{-\beta a} \\ \beta e^{\beta a} & -\beta e^{-\beta a} \end{pmatrix}, \quad M_4 = \begin{pmatrix} e^{ika} & e^{-ika} \\ ik e^{ika} & -ik e^{-ika} \end{pmatrix}, \quad (4.62)$$

de tal forma que as propriedades de transmissão e reflexão da barreira de potencial são dadas por:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = [P] \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}. \quad (4.63)$$

Vamos considerar, agora, o caso de uma partícula que se propaga da esquerda para a direita, passando neste sentido pela barreira de potencial. Neste caso podemos impor $B_2 = 0$, ou seja, a inexistência de uma função que representa uma partícula viajando para a esquerda na região de $x > a$. Neste caso, podemos definir os coeficientes de reflexão R e de transmissão T como:

$$R = \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2 = \left| \frac{P_{21}}{P_{11}} \right|^2, \quad T = \left| \frac{A_2}{A_1} \right|^2 = \left| \frac{1}{P_{11}} \right|^2, \quad (4.64)$$

onde P_{ij} são os elementos da matriz de transferência $[P]$ (4.60). Os coeficientes satisfazem: $R + T = 1$. O coeficiente de transmissão para esse problema é dado por:

$$T = \left\{ 1 + \frac{V_0^2 [\sinh(\beta a)]^2}{4E(V_0 - E)} \right\}^{-1}, \quad (4.65)$$

e se $\beta a \gg 1$ podemos aproximar para:

$$T \approx \left[\frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2} \right] e^{-2\beta a}. \quad (4.66)$$

Nessa aproximação vemos que o coeficiente de transmissão (associado à probabilidade da partícula atravessar a barreira de potencial) decai exponencialmente com o comprimento a da barreira, e também do parâmetro β que depende da massa M da partícula, e da diferença entre a altura potencial da barreira e a energia da partícula ($V_0 - E$), quantidade conhecida como *função trabalho* (ver (4.57)). Essa penetração de barreiras de potencial (aqui apresentada pelo coeficiente de transmissão) corresponde a um fenômeno puramente quântico chamado de **tunelamento**.

Um tipo de dispositivo eletrônico conhecido como junção **Josephson** usa o princípio do tunelamento de barreira para fazer elétrons de um material condutor tunelarem uma região estreita de material isolante. Essa junção é usada para fabricação de dispositivos eletrônicos (como os transistores) e para magnetômetros de alta sensibilidade.

A dependência exponencial com o comprimento da barreira é o fenômeno por trás do funcionamento dos chamados microscópios de varredura por tunelamento (STM, do inglês *scanning tunneling microscope*). Nestes microscópios, uma sonda metálica varre uma superfície condutora, medindo a corrente de tunelamento entre o último átomo da sonda e os átomos da superfície do material. Devido à sensibilidade do valor de corrente ditado pela dependência exponencial da probabilidade de tunelamento, imagens atômicas são formadas imageando o valor da corrente de tunelamento (ver Figura 4.2). As aplicações desse fenômeno são inúmeras em física e engenharia.

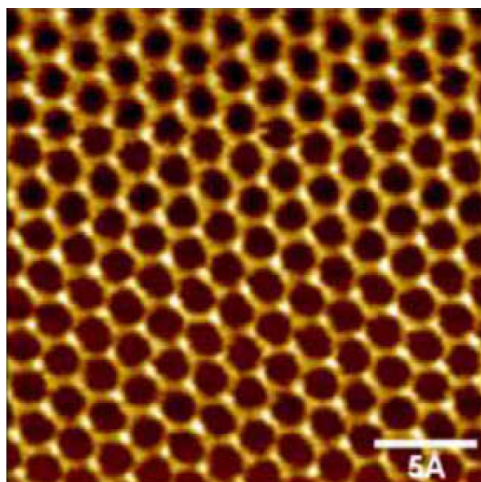


Figura 4.2: Imagem de STM de uma folha de grafeno. Imagem realizada no Inmetro, publicada em [19], artigo que conta com mais de 1000 citações.

O vetor fluxo de probabilidade em $x > a$ (fluxo transmitido) e em $x < 0$ pode ser calculado utilizando-se (4.50) e (4.56) (com $B_2 = 0$), e temos, respectivamente:

$$J(x > a) = |A_2|^2 \frac{\hbar k}{M}, \quad J(x < 0) = \frac{\hbar k}{M} (|A_1|^2 - |B_1|^2). \quad (4.67)$$

\implies Resolva os exercícios 4.3 e 4.4.

4.9 Integrais de Caminho

4.9.1 Propagador

A técnica de integrais de caminho se baseia numa ferramenta muito útil em mecânica quântica que é o **propagador**. Para construí-lo consideremos a evolução temporal do vetor de estado:

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle, \quad (4.68)$$

de tal forma que, na representação das coordenadas, teremos:

$$\langle x | \psi(t) \rangle = \langle x | U(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle, \quad (4.69)$$

sendo que $\psi(x, t)$ pode ser escrito em termos da função de Green:

$$\psi(x, t) = \int \langle x | U(t, t_0) | x' \rangle \langle x' | \psi(t_0) \rangle dx', \quad (4.70)$$

com

$$G(x, t; x', t_0) = \langle x | U(t, t_0) | x' \rangle. \quad (4.71)$$

Se em t_0 o sistema está em x' , a probabilidade de ele estar ao redor de x em t é proporcional a $|G(x, t; x', t_0)|^2$. O caminho percorrido entre t_0 e t pode ser dividido em N intervalos de tempo, e podemos escrever:

$$U(t_N, t_0) = U(t_N, t_{N-1}) U(t_{N-1}, t_{N-2}) \cdots U(t_2, t_1) U(t_1, t_0), \quad (4.72)$$

com: $t_N < t_{N-1} < \cdots < t_2 < t_1 < t_0$, com $t_{i-1} - t_i = \Delta t = (t_N - t_0)/N$. Com isso a função de Green pode ser decomposta em N integrais:

$$G(x, t; x_0, t_0) = \int \cdots \int G(x, t; x_N, t_N) \cdots G(x_2, t_2; x_1, t_1) G(x_1, t_1; x_0, t_0) dx_1 \cdots dx_N, \quad (4.73)$$

representamos essa função de Green como evoluções temporais sucessivas de x_0 até x_N através de N tempos t_0 até t_N como na figura 4.3.

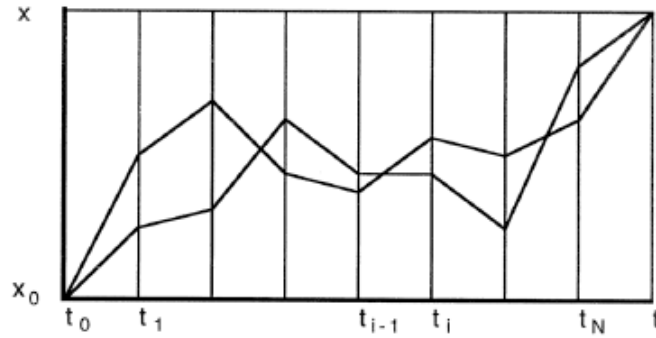


Figura 4.3: Figura indicando dois caminhos traçados para a evolução temporal de um sistema de x_0 até x nos tempos t_0 até t . Extraído de [2].

Para continuar nossa discussão e fazer exato o argumento da equação (4.73), precisamos tomar o limite de partições do intervalo (x_0, x) até o infinito ($N \rightarrow \infty$ ou $\Delta t \rightarrow 0$):

$$G(x, t; x_0, t_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \cdots \int \prod_{j=0}^{N-1} G(x_{j+1}, t_{j+1}; x_j, t_j) dx_1 \cdots dx_N, \quad (4.74)$$

que define o propagador como uma integral (ou soma em um caso discreto) sobre todos os caminhos possíveis entre x e x' .

Note que em mecânica quântica existe a possibilidade de interferência entre caminhos. Imagine a figura 4.3 com a partícula saindo de (x_0, t_0) e chegando

em (x, t) passando apenas por $(x_1 \text{ ou } x'_1, t_1)$, ou seja, com duas possibilidades de caminho em t_1 . Este seria o experimento de interferência como o da fenda dupla. Entretanto, em um caso mais geral, uma partícula pode ir de (x_0, t_0) a (x, t) por infinitos caminhos diferentes que podem interferir entre si.

Considerando as equações (4.71) e (3.79), temos que:

$$G(x, t; x', t_{i-1}) = \langle x | U(t_i, t_{i-1}) | x' \rangle = \langle x | e^{-iH\Delta t/\hbar} | x' \rangle, \quad (4.75)$$

Note que o termo a direita da equação (4.74) é uma produtória infinita de integrais de exponenciais. Feynman [20] foi o primeiro a perceber que essa produtória infinita de integrais, chamada de **integral de caminho**, possuía como “peso” a ação clássica definida por:

$$S[x(\tau)] = \int_{x(\tau)} \mathcal{L}(x, \dot{x}) d\tau, \quad (4.76)$$

com $\mathcal{L}(x, \dot{x})$ a lagrangiana clássica de tal forma que o **propagador** (ou a função de Green) são dados por:

$$G(x, t; x_0, t_0) = \int e^{iS[x(\tau)]/\hbar} d[x(\tau)], \quad (4.77)$$

o elemento de integração sintetiza a produtória infinita de integrais e significa que o processo de integração tem que ser tomado por todas as trajetórias possíveis da partícula que ligam os pontos x e x_0 nos instantes de tempo t e t_0 .

4.9.2 Convergência da integração de caminho

Existem muitas críticas quanto à validade da integração de caminho de Feynman. Matematicamente diz-se que esses são cálculos de **integrais funcionais**, cujo domínio de integração são funções (e não números como no caso da integração à Riemann). Porém existem diversos resultados que garantem a validade da integração de Feynman no espaço euclidiano plano de N dimensões. Até o momento não existem resultados formais que garantam a validade da integração de Feynman para espaços não-euclidianos.

À parte disso a integração de trajetória desenvolvida por Feynman é uma das mais importantes (se não for a mais) técnicas que existem em física teórica, permitindo o acordo entre experimentos e previsões teóricas até quatorze algarismos significativos. Em nenhuma outra área do conhecimento consegue-se tamanho acordo entre teoria e experimento. Para maiores detalhes e alguns exemplos calculados exatamente (como partícula livre e oscilador harmônico) consultar o excelente livro do próprio Feynman e Hibbs [20, 21].

4.9.3 Limite clássico

Uma diferença básica entre a mecânica clássica e a mecânica quântica fica evidente no tratamento de integrais de caminho. Enquanto na mecânica clássica a partícula é concebida como percorrendo uma trajetória definida que minimiza a ação (princípio de Hamilton), em mecânica quântica todos os caminhos (e suas interferências) devem ser considerados no cálculo das probabilidades de eventos. Podemos buscar, então, o limite de validade da mecânica clássica.

Quando $S \gg \hbar$, a função $e^{iS/\hbar}$ varia muito rapidamente fazendo com que quase todas as contribuições se cancelam sobrando apenas a contribuição se $S[x(\tau)]$ for estacionária para uma variação infinitesimal $x'(\tau) = x(\tau) + \delta x(\tau)$ que é exatamente equivalente ao princípio de Hamilton da mecânica clássica.

Esse método, nas referências de integração de caminho, geralmente é chamado de **método da fase estacionária**. Ele permite calcular o propagador para alguns exemplos bem conhecidos através do cálculo da ação clássica do sistema e posterior integração gaussiana. Para mais detalhes desse método sugerimos [20].

4.9.4 Tempo imaginário e física estatística

Considere que o hamiltoniano independa do tempo e $t_0 = 0$, por simplicidade. Nesse caso teremos:

$$G(x, t; x', 0) = \langle x | e^{-itH/\hbar} | x' \rangle = \sum_n e^{-itE_n/\hbar} \psi_n(x) \psi_n^*(x'), \quad (4.78)$$

com: $H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$. Substituindo o tempo real pelo tempo imaginário $t = -i\hbar\beta$ encontramos:

$$G(x, -i\hbar\beta; x', 0) = \sum_n e^{-\beta E_n} \psi_n(x) \psi_n^*(x') = \rho_\beta(x, x'), \quad (4.79)$$

com $\rho_\beta(x, x')$ a matriz densidade térmica na representação das coordenadas. Essa matriz descreve um ensemble canônico para um sistema em equilíbrio termodinâmico com um reservatório térmico a temperatura T .

Aqui apresentamos outra característica importante das integrais de caminho: a partir delas é possível recuperar toda a mecânica estatística e se calcular grandezas a partir do propagador da teoria. Esse é o ponto central da utilidade das integrais de caminho em teoria quântica de campos.

4.9.5 Exemplo de cálculo do propagador: partícula livre

O cálculo do propagador, conforme apresentado anteriormente, pode ser bastante confuso de ser entendido, principalmente por envolver ideias de mecânica clássica. Para simplificar iremos apresentar um exemplo do cálculo do propagador exato para a partícula livre.

Considere uma partícula de massa m com lagrangiana:

$$L = \frac{m}{2} \dot{x}^2, \quad (4.80)$$

a lagrangiana de uma partícula livre em uma dimensão. Estamos interessados em encontrar o propagador para a partícula livre. A expressão que apresentamos no texto, (4.77), serve para o cálculo do propagador desde que seja possível calcular a ação clássica, $S[x(\tau)]$ e depois realizar as integrações funcionais.

Esse método é muito poderoso porém é difícil de ser feito no caso geral, quando a ação clássica é complicada ou mesmo impossível de ser obtida. Feynman [20] desenvolveu um método usualmente conhecido como **time-slicing path integral** (uma espécie de integral de caminho “discretizada” no tempo) que simplifica o cálculo do propagador.

Seguindo fielmente a notação de Feynman em [20] e usando o princípio de partição do tempo (tornando a integral de caminho numa produtória de integrais) ele obtém a seguinte expressão geral para o propagador de uma partícula:

$$K(b, a) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{A} \int \dots \int e^{iS(b,a)/\hbar} \frac{dx_1}{A} \dots \frac{dx_{N-1}}{A}, \quad (4.81)$$

aqui $S(b, a)$ não é nada senão a ação clássica:

$$S(b, a) = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt, \quad (4.82)$$

e N é o número de partições do tempo, todas de comprimento ϵ . Quando o comprimento ϵ tender a zero, temos um produto infinito de integrais que é exatamente igual à integral de caminho. O termo A são medidas de integração que tornam a integral finita. Feynman calcula esse fator A e ele é dado por:

$$A = \left(\frac{2\pi i \hbar \epsilon}{m} \right)^{1/2}, \quad (4.83)$$

com isso o propagador ficará dado por:

$$K(b, a) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon} \right)^{N/2} \int \dots \int e^{iS(b,a)/\hbar} dx_1 \dots dx_{N-1}, \quad (4.84)$$

88CAPÍTULO 4. REPRESENTAÇÃO DAS COORDENADAS E APLICAÇÕES

portanto nosso trabalho consiste em calcular a ação clássica para a partícula livre e depois calcular as integrais que aparecem (que serão gaussianas).

A ação clássica é dada por:

$$S(b, a) = \frac{m}{2} \int_{t_a}^{t_b} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 dt, \quad (4.85)$$

integrando por partes:

$$S(b, a) = \frac{m}{2} \left\{ [x\dot{x}]_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} x\ddot{x} dt \right\}, \quad (4.86)$$

porém, para a partícula livre, vale que $\ddot{x} = 0$. Como $\dot{x}(t_b) = v_b$ e $\dot{x}(t_a) = v_a$ teremos:

$$S(b, a) = \frac{m}{2} \{x(t_b)v_b - x(t_a)v_a\} = \frac{m}{2} \{x_bv_b - x_av_a\}, \quad (4.87)$$

como x é solução que minimiza S , não é senão a solução da equação de movimento da partícula livre:

$$x(t) = x_0 + vt, \quad (4.88)$$

logo $x_a = x_0 + v_a t_a$. Podemos isolar v_a e v_b para eliminá-los da equação:

$$v_a = \frac{x_a - x_0}{t_a}, \quad v_b = \frac{x_b - x_0}{t_b}, \quad (4.89)$$

como a velocidade é constante $v_b = v_a = v$ daí temos $v(t_b - t_a) = x_b - x_a$ então:

$$S(b, a) = \frac{mv}{2} (x_b - x_a) = \frac{m}{2} \frac{(x_b - x_a)^2}{t_b - t_a}, \quad (4.90)$$

é a ação clássica entre dois pontos a e b . Pra ficar coerente com a notação de time-slicing, usaremos $x_a = x_0$ e $x_b = x_N$ com o intervalo entre tempos sucessivos igual a ϵ . Assim a ação se escreve:

$$S(x_i, x_{i-1}) = \frac{m}{2\epsilon} (x_i - x_{i-1})^2, \quad (4.91)$$

e o propagador será:

$$K(b, a) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon} \right)^{N/2} \int \cdots \int \exp \left[\frac{im}{2\hbar \epsilon} \sum_{i=1}^N (x_i - x_{i-1})^2 \right] dx_1 \cdots dx_{N-1}.$$

Note que o propagador é composto apenas de integrais gaussianas que podem ser todas elas integradas separadamente. Ou seja, primeiro integramos, por exemplo, em x_1 :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{im}{2\hbar\epsilon}(x_1 - x_0)^2\right) dx_1 = \sqrt{\frac{2\pi\hbar\epsilon}{im}}, \quad (4.92)$$

esse resultado pode ser repetido $N - 1$ vezes, até o último termo de time-slicing, e obteremos um fator elevado a $(N - 1)/2$ no expoente. Nesse processo de integração os termos extremos, x_a e x_b não são afetados, logo teremos finalmente após tomar o limite:

$$K(b, a) = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar(t_b - t_a)}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{im(x_b - x_a)^2}{2\hbar(t_b - t_a)}\right], \quad (4.93)$$

é o propagador da partícula livre.

4.10 Exercícios

Exercício 4.1 Prove que a equação de Schrödinger (4.13) é invariante perante as transformações de Galileu, e demonstre a Eq.(4.46).

Exercício 4.2 Considere as duas funções de onda abaixo:

$$\psi(\vec{x}, t) = Ce^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}, \quad \psi(\vec{x}, t) = C_1e^{i\vec{k}_1\cdot\vec{x}_1} + C_2e^{i\vec{k}_2\cdot\vec{x}_2}, \quad (4.94)$$

mostre que ambas funções, respectivamente, levam aos vetores de fluxo de probabilidade:

$$\vec{J}(\vec{x}, t) = \frac{|C|^2 \hbar \vec{k}}{M} \quad (4.95)$$

$$\vec{J}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{M} \left[|C_1|^2 \vec{k}_1 + |C_2|^2 \vec{k}_2 + (\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \left\{ \text{Re}(C_1 C_2^*) \cos[(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{x}] - \text{Im}(C_1 C_2^*) \sin[(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{x}] \right\} \right]. \quad (4.96)$$

Exercício 4.3 Obtenha a forma explícita da matriz de transferência, equação (4.60), para o problema da seção 4.8. Obtenha os coeficientes de reflexão e de transmissão apresentados nessa seção.

Exercício 4.4 Mostre que os vetores fluxos de probabilidade para o problema da seção 4.8 são, de fato, dados pela equação (4.67).

Exercício 4.5 *Resolva os exercícios não resolvidos do livro do Ballentine [2].*

Exercício 4.6 *Usando o propagador do exercício 4.12 (propagador para uma partícula livre) mostre que ele satisfaz a equação de Schrödinger sendo, portanto, um método alternativo para resolver os problemas de M.Q.*