Mecânica Quântica: Revisão

Operadores, auto-estados e auto valores

Dado um estado $|\psi\rangle$ (na linguagem do espaço de Hilbert, no lugar da função de onda) ele é um auto-estado do operador $\hat{A}$ se

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$$

onde a é um c-número: o auto-valor.
Para que $\hat{A}$ esteja associado a uma grandeza física,

$$a \in \mathbb{R}$$

onde a é o resultado duma medição. Isto resulta em $\hat{A}$ ser hermitiano, ou

$$\langle\psi_1|\hat{A}|\psi_2\rangle = a_2 \langle\psi_1|\psi_2\rangle$$

$$\langle\psi_1|\hat{A}^{\dagger}|\psi_2\rangle = a_1 \langle\psi_1|\psi_2\rangle$$

$$* = \hat{A}$$

with $\quad a_2 \equiv a_{12} = a_1^* = a_{12}$

$$\Rightarrow \quad \hat{A}^{\dagger} = \hat{A} \Leftrightarrow a_i\text{'s real}$$

Lembrando que

$$\hat{P} = -i\vec{\nabla}$$

e que $\hat{E} = i\frac{\partial}{\partial t}$ (isto para ter $\hat{P}^{\mu} = i\partial^{\mu}$)

ou $\hat{E} = \hat{H}$ o hamiltoniano.

$\Rightarrow$ A derivada temporal da função de onda (ou do estado) é

$$\boxed{i\frac{\partial \Psi(\vec{x},t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{x},t)}$$

Classicamente, temos que

$$H = T + V$$

No caso não relativístico (NR)

$$T = \frac{|\vec{P}|^2}{2m}$$

Então, o hamiltoniano NR pode ser escrito como

$$\hat{H} = \frac{|\hat{\vec{P}}|^2}{2m} + \hat{V} = -\frac{\vec{\nabla}\cdot\vec{\nabla}}{2m} + \hat{V}$$

$$\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2m} + \hat{V}$$

$\Rightarrow$ a Equação de Schrödinger é

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

Interpretação Probabilística:

A função de onda $\Psi(\vec{x},t)$ é uma amplitude de probabilidade.

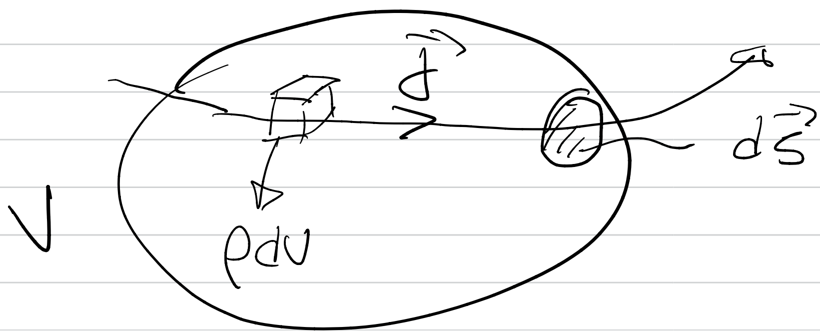
$$\Psi^*(\vec{x},t)\,\Psi(\vec{x},t)\,d^3x$$

é a probabilidade da partícula estar, no instante t, no elemento de volume d^3x

$$\Rightarrow \left[\rho(\vec{x},t) \equiv \Psi^*(\vec{x},t)\,\Psi(\vec{x},t)\right]$$

é a densidade de probabilidade.

Para uma partícula, livre e estável a densidade de probabilidade deve ser conservada



Conservação da Probabilidade ⟺ Eq. de Continuidade

A probabilidade que se "perde" saindo de um volume V deve ser igual ao fluxo total da corrente de probabilidade na superfície $S_{(V)}$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}\int_V \rho \, dV = -\int_{S(V)} \vec{J}\cdot d\vec{S}$$

$$\Rightarrow \qquad = -\int_V \vec{\nabla}\cdot\vec{J}\, dV$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\vec{J} = 0}$$

Para obter a corrente $\vec{J}$ devemos fazer uso da Eqn de Schrödinger.
Por exemplo, para uma partícula livre (i.e. $V(\vec{x},t) = 0$)

$$\left[\ \vec{J} = \frac{i}{2m}\left(\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi\right)\ \right]$$

Exemplo: Onda plana

$$\Psi(\vec{x},t) = N e^{i(\vec{p}\cdot\vec{x} - Et)}$$

, N é uma normalização

$\Rightarrow$ Densidade de probabilida é constante em $\vec{x}$ e t. A corrente é

$$\vec{j} = |N|^2 \frac{\vec{p}}{m} = |N|^2 \vec{v} \quad (NR)$$

$\Rightarrow$ $|N|^2 \equiv n$: densidade de número de partículas por unidade de volume

$$\boxed{\vec{j} = n\vec{v}}$$

Grandezas Conservadas:

Consideremos um auto-estado do Hamiltoniano $|\psi\rangle$: $\psi(\vec{x},t)$

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

O valor esperado de um operador $\hat{A}$ nesse estado é

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \left(\frac{\partial\langle\psi|}{\partial t}\right)\hat{A}|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{A}\left(\frac{\partial|\psi\rangle}{\partial t}\right)$$

onde usamos que o $\hat{H}$ não depende de t explicitamente.

Mas:

$$\begin{cases} i\dfrac{\partial|\psi\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\psi\rangle \\ -i\dfrac{\partial\langle\psi|}{\partial t} = \langle\psi|\hat{H} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = i\langle\psi|\hat{H}\hat{A}|\psi\rangle - i\langle\psi|\hat{A}\hat{H}|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d\hat{A}}{dt} = i[\hat{H},\hat{A}]}$$

onde $[\hat{H},\hat{A}] = \hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}$ é o operador comutador

Portanto, uma grandeza $\hat{A}$ é conservada,

ou seja $\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = 0$

se $\hat{A}$ comuta com $\hat{H} \Rightarrow \boxed{[\hat{H},\hat{A}]=0}$

Estados estacionários:

Em particular se o estado utilizado para calcular $\langle\hat{A}\rangle$ é um auto-estado do Hamiltoniano:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\Rightarrow \frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = iE\left\{\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle\right\}$$

$$\Rightarrow \frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = 0$$

Podemos extrair a dependência temporal desses auto-estados de $\hat{H}$:

$$i\frac{\partial|\psi(\vec{x},t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\psi(\vec{x},t)\rangle$$

$$= E|\psi(\vec{x},t)\rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{|\Psi(\vec{x},t)\rangle = |\phi(\vec{x})\rangle e^{-iEt}}$$

Em geral, podemos expandir um estado qualquer, numa combinação linear de outros estados do $\hat{H}$.

Dados

$$\hat{H}|\phi_n(\vec{x},t)\rangle = E_n|\phi_n(\vec{x},t)\rangle$$

Um estado qualquer $|\Psi(\vec{x},t)\rangle$ pode ser escrito como

$$|\Psi(\vec{x},t)\rangle = \sum_n c_n |\phi_n(\vec{x},t)\rangle$$

Mas, dado que

$$|\phi_n(\vec{x},t)\rangle = |\phi_n(\vec{x})\rangle e^{-iE_nt}$$

$$\Rightarrow$$

$$\boxed{|\Psi(\vec{x},t)\rangle = \sum_n c_n e^{-iE_nt} |\phi_n(\vec{x})\rangle}$$

Teoria de Perturbações

Começamos com um hamiltoniano H_0 e seus autoestados

$$H_0 \, \phi_n = E_n \, \phi_n$$

Por exemplo o $\hat{H}_0$ pode ser o hamiltoniano de uma partícula livre.
Agora, consideremos uma perturbação $V(\vec{x},t)$

$$\Rightarrow i \frac{\partial \Psi(\vec{x},t)}{\partial t} = (H_0 + V) \frac{\partial \Psi(\vec{x},t)}{\partial t}$$

A solução do sistema perturbado pode ser expandida em termos de auto-estados do hamiltoniano livre, mas agora com coeficientes cuja dependência temporal é genericamente dada por

$$\Psi(\vec{x},t) = \sum_n a_n(t)\, e^{-iE_n t} \, \phi_n(\vec{x})$$

Os coeficientes $a_n(t)$ obedecem o limite

$$\lim_{V(\vec{x},t)\to 0} a_n(t) = C_n$$

i.e. em ausência da perturbação obtemos os C_n da expansão em termos de estados estacionários.

Substituindo na eq. de Schrödinger:

$$i \sum_n \frac{d a_n(t)}{dt} e^{-iE_n t} \phi_n(\vec{x})$$

$$+ \sum_n a_n(t) E_n e^{-iE_n t} \phi_n(\vec{x})$$

$$= \sum_n \underbrace{H_0 \phi_n(\vec{x})}_{E_n \phi_n(\vec{x})} a_n(t) e^{-iE_n t}$$

$$+ \sum_n V(\vec{x},t)\, a_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n(\vec{x})$$

$$\Rightarrow i \sum_n \frac{d a_n(t)}{dt} e^{-iE_n t} \phi_n(\vec{x})$$

$$= \sum_n V(\vec{x},t)\, a_n(t) e^{-iE_n t} \phi_n(\vec{x})$$

Mas, as autofunções $\phi_n(\vec{x})$ são ortonormais

$$\int d^3x\, \phi_n^*(\vec{x})\, \phi_m(\vec{x}) = \delta_{nm}$$

$\Longrightarrow$

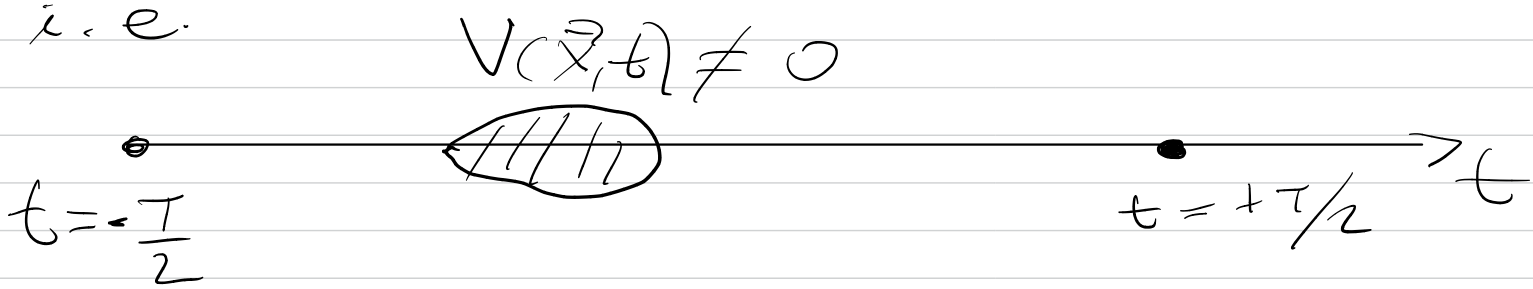
$$i\sum_n \frac{da_n(t)}{dt} e^{-iE_n t}\int d^3x\, \phi_f^*(\vec{x})\,\phi_n(\vec{x})$$

$$= \sum_n \int d^3x\, \phi_f^*(\vec{x})\, V(\vec{x},t)\, a_n(t)\, e^{-iE_n t}\,\phi_n(\vec{x})$$

$$\boxed{i\frac{da_f(t)}{dt} = \sum_n a_n(t)\, e^{i(E_f-E_n)t}\int d^3x\, \phi_f^*(\vec{x})\,V(\vec{x},t)\,\phi_n(\vec{x})}$$

Assumindo que a perturbação tem uma duração limitada

i.e.



$$\Rightarrow \quad a_{i\neq n}=0 \quad \text{para } t=-T/2$$

$$\Rightarrow \quad a_f(T/2)\equiv W_{fi}$$

ou "amplitude" de transição $i\to f$

Impondo: $a_i(-T/2) = 1$, $a_n(T/2) = 0 \ \forall n \neq i$

$$\Rightarrow \left.\frac{d a_f}{dt}\right|_{t=-T/2} = -i\int d^3x\, e^{i(E_f - E_i)t}\, \phi_f^*(\vec{x}) V(\vec{x},t)\phi_i(\vec{x})$$

$\Rightarrow$ integrando:

$$a_f(t) = -i\int_{-T/2}^{t} dt' \int d^3x\, \phi_f^*(\vec{x}) V(\vec{x},t')\phi_i(\vec{x})\, e^{i(E_f - E_i)t}$$

$$\Rightarrow W_{fi} = -i\int_{-T/2}^{T/2} dt \int d^3x \left(\phi_f(\vec{x}) e^{-iE_f t}\right)^* V(\vec{x},t)\, \phi_i(\vec{x}) e^{-iE_i t}$$

ou

$$\boxed{W_{fi} = -i\int d^4x\, \phi_f(x^\mu) V(x^\mu)\phi_i(x^\mu)}$$

$\phi_i(x^\mu) = \phi_i(\vec{x}) e^{-iE_i t}$, etc.

W_{fi} uma "amplitude" de Probabilidade

$\stackrel{?}{\Longrightarrow}$ $|W_{fi}|^2 =$ Probabilidade ?

Exemplo : $V(\vec{x},t) = V(\vec{x})$ independente do t

$$W_{fi} = -i \int_{-T/2}^{T/2} dt \underbrace{\int d^3x \, \phi_f^*(\vec{x}) V(\vec{x}) \phi_i(\vec{x})}_{\equiv V_{fi}} e^{i(E_f - E_i)t}$$

$$W_{fi} = V_{fi}(-i) \int_{-T/2}^{T/2} dt \, e^{-i(E_f - E_i)t}$$

$$\Rightarrow \lim_{T \to \infty} W_{fi} = (-i) V_{fi} \, 2\pi \, \delta(E_f - E_i)$$

$$\boxed{\lim_{T \to \infty} W_{fi} = -2\pi i V_{fi} \, \delta(E_f - E_i)}$$

O que simplesmente impõe a conservação da energia.

Mas para isso, a transição

$$\Delta t \longrightarrow \infty$$

"demora". Mas para que $E_f = E_i$ ou seja $\Delta E = 0$ é o esperado

$$\Delta E \, \Delta t \gtrsim \frac{\hbar}{2}$$

$$\Rightarrow \text{se } \Delta E \to 0 \Rightarrow \Delta t \to \infty .$$

De todas formas, estamos interessados na probabilidade de transição. Ela pode ser escrita como

$$P_{fi} = a_f^*(T/2)\, a_f(T/2) = |W_{fi}|^2$$

$$P_{fi} = |V_{fi}|^2 \int_{-T/2}^{T/2} dt\, e^{i(E_f-E_i)t} \int_{-T/2}^{T/2} dt\, e^{i(E_f-E_i)t}$$

Porém, essa grandeza não é de utilidade, dado que é linear em T.

$$\Rightarrow \lim_{T\to\infty} P_{fi} = |V_{fi}|^2\, 2\pi\, \delta(E_f - E_i) \underbrace{\int_{-T/2}^{T/2} dt\, e^{i(E_f-E_i)t}}_{=T}$$

⇒ Mais útil definir a probabilidade de transição por unidade de tempo, ou razão de transição:

$$d\Gamma_{fi} \equiv \lim_{T\to 0} \frac{P_{fi}}{T}$$

$$d\Gamma_{fi} = |V_{fi}|^2\, 2\pi\, \delta(E_f - E_i)$$

Finalmente, nos casos de interesse, existe um número de estados finais "arredor" da energia E_f. Isto define como a densidade de estados finais $\rho(E_f)$ tal que

$$dn = \rho(E_f)\, dE_f$$: número de estados finais com energia no intervalo $(E_f, E_f + dE_f)$

Definimos a razão de transição total

$$\Gamma_{fi} = \int dn\, d\Gamma_{fi} = \int dn\, |V_{fi}|^2\, 2\pi\, \delta(E_f - E_i)$$

$$\Gamma_{fi} = \int dE_f\, \rho(E_f)\, |V_{fi}|^2\, 2\pi\, \delta(E_f - E_i)$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\Gamma_{fi} = 2\pi |V_{fi}|^2 \rho(E_i)}$$

Regra de ouro de Fermi.

Mas esse é um resultado em primeira ordem em teoria da perturbação.
Para ir a uma ordem maior, permitimos que $a_m \neq 0$ para $m \neq i$.
Então, voltando a

$$\frac{da_f}{dt} = -i \sum_m a_m(t)\, e^{i(E_f - E_m)t}\, V_{fm}$$

$\Rightarrow$ usando para $a_m(t)$ a solução que achamos para $a_f(t)$ anteriormente $\Rightarrow$

$$a_m(t) = -i \int_{-T/2}^{t} dt'\, V_{mi}\, e^{i(E_m - E_i)t}$$

$$\frac{da_f}{dt} = -i\, e^{i(E_f - E_i)t} +$$

$$(-i) \sum_{m \neq i} (-i) \int_{-T/2}^{t} dt'\, e^{i(E_m - E_i)t'}\, V_{mi}\, e^{i(E_m - E_i)t}\, V_{fm}$$

Then, taking $T \to \infty$

$$W_{fi} = -2\pi i\, V_{fi}\, \delta(E_f - E_i)$$

$$+ (-i)^2 \sum_{n \neq i} V_{fn} V_{ni} \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i(E_f - E_n)t} \underbrace{\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{i(E_n - E_i)t'}}_{?}$$

Como fazer a integral

$$\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{i(E_n - E_i)t'} = \frac{1}{i(E_n - E_i)} \left\{ e^{i(E_n - E_i)t} - e^{i(E_n - E_i)(-\infty)} \right\}$$

$\Rightarrow$ introduzir $-i\varepsilon$ /

$$\int_{-\infty}^{t} dt\, e^{i(E_n - E_i - i\varepsilon)t'} = \frac{e^{i(E_n - E_i)t} - \cancel{e^{i(E_n - E_i - i\varepsilon)(-\infty)}}^{\to 0}}{i(E_n - E_i - i\varepsilon)}$$

$$\Rightarrow W_{fi} = -2\pi i\, \delta(E_f - E_i)\, V_{fi}$$

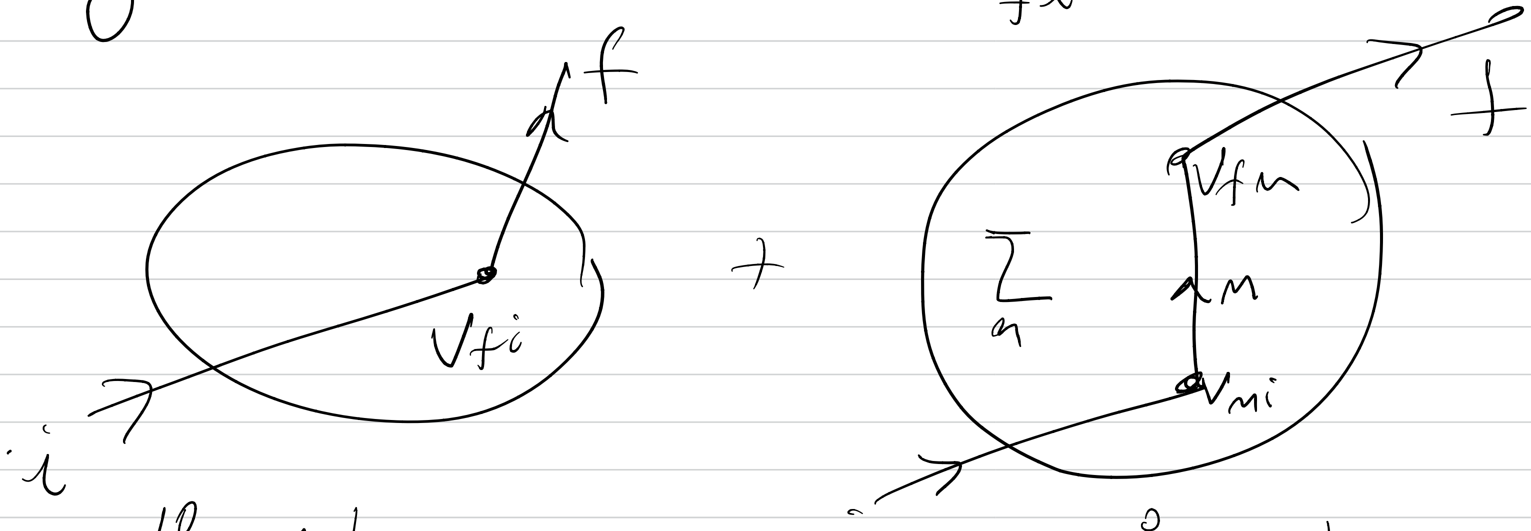
$$- \sum_{n \neq i} V_{fn} V_{fi} \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i(E_f - E_n)t} \frac{(-i)\, e^{i(E_n - E_i)t}}{E_n - E_i - i\varepsilon}$$

$$W_{fi} = -2\pi i\, \delta(E_f - E_i)\, V_{fi}$$

$$- 2\pi i\, \delta(E_f - E_i) \sum_{n \neq i} \frac{V_{fn} V_{ni}}{E_i - E_n + i\varepsilon}$$

$$W_{fi} = -2\pi i\, \delta(E_f - E_i) \underbrace{\left\{ V_{fi} + \sum_{n \neq i} \frac{V_{fn} V_{ni}}{E_i - E_n + i\varepsilon} \right\}}_{\text{correção à interação}}$$

Diagramaticamente; $V^{(2)}_{fi}$



1º ordem $\qquad\qquad$ 2º ordem

Regra de ouro em 2ª ordem

$$\Gamma_{fi} = 2\pi \rho(E_i) |V_{fi}^{(2)}|^2$$