v) A equação de Schrödinger

Como vimos nas seções anteriores, o oscilador harmônico, tanto isolado como forçado, pode ser resolvido de forma algébrica devido a termos escrito as variáveis (operadores) canonicamente conjugadas, $q(t)$ e $p(t)$, em função de novos operadores $a(t)$ e $a^{\dagger}(t)$.

Entretanto, abordagens desse tipo não são possiveis na esmagadora maioria dos casos de interesse. No caso geral do estudo da dinâmica de sistemas que podem ser descritos por um conjunto de coordenadas e momentos q_i e p_i devemos atacar diretamente a equação de Schrödinger correspondente ao sistema (II.1.22)

$$i\hbar\frac{\partial\psi\left(\mathbf{r}_i,t\right)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\nabla_i^2\psi\left(\mathbf{r}_i,t\right)+V\left(\mathbf{r}_i,t\right)\psi\left(\mathbf{r}_i,t\right),\quad\text{(II.2.51)}$$

que no caso de uma única partícula em 3-D se reduz a

$$i\hbar\frac{\partial\psi\left(\mathbf{r},t\right)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi\left(\mathbf{r},t\right)+V\left(\mathbf{r},t\right)\quad\text{(II.2.51')}$$

A função $\psi\left(\mathbf{r},t\right)$, representação de coodenadas de $|\psi(t)\rangle$, descreve a amplitude de probabilidade de se encontrar a partícula em $\mathbf{r}$ no instante t. Assim, $\rho\left(\mathbf{r},t\right)=|\psi\left(\mathbf{r},t\right)|^2$ é a densidade de probabilidade de se encontrar a partícula em $(\mathbf{r},t)$.

A equação (II.2.51') implica na conservação da probabilidade de se encontrar a partícula no espaço pois, multiplicando-a por ψ^* e a sua conjugada por ψ temos

$$\begin{aligned}i\hbar\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}&=-\frac{\hbar^2}{2m}\psi^*\nabla^2\psi+V\left(\mathbf{r},t\right)\psi^*\psi\\-i\hbar\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}&=-\frac{\hbar^2}{2m}\psi\nabla^2\psi^*+V\left(\mathbf{r},t\right)\psi^*\psi\end{aligned}$$

que se subtraídas uma da outra dão

$$i\hbar\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*\right)$$

ou ainda

$$\frac{\partial\left(\psi^*\psi\right)}{\partial t}=-\frac{\hbar}{2mi}\boldsymbol{\nabla}\cdot\left(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*\right)$$

que nos leva a definir $\rho=\psi^*\psi$ e

$$\mathbf{J}=\frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\boldsymbol{\nabla}\psi-\psi\boldsymbol{\nabla}\psi^*\right)\quad\text{(II.2.52)}$$

para reescrevê-la como

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{J}=0\quad\text{(II.2.53)}$$

Esta é a conhecida *equação da continuidade* que, se escrita para a densidade de probabilidade (como em nosso caso), reflete a conservação da probabilidade de se encontrar a partícula no espaço, ou seja,

$$\int\psi^*\left(\mathbf{r},t\right)\psi\left(\mathbf{r},t\right)d^3r=1.$$

Vamos passar a estudar o caso de um sistema conservativo, ou seja, $V\left(\mathbf{r},t\right)=V\left(\mathbf{r}\right)$. Neste caso, devemos assumir $\psi\left(\mathbf{r},t\right)=\psi\left(\mathbf{r}\right)e^{-iEt/\hbar}$, o que nos leva a reescrever a (II.2.51') como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+V\left(\mathbf{r}\right)\psi\left(\mathbf{r}\right)=E\psi\left(\mathbf{r}\right)\quad\text{(II.2.54)}$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo. Essa, sendo uma equação de autovalores, admite soluções estacionárias $\varphi_n\left(\mathbf{r}\right)$ tais que

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_n+V\left(\mathbf{r}\right)\varphi_n=E_n\varphi_n,\quad\text{(II.2.54')}$$

o que nos permite escrever qualquer estado $\psi\left(\mathbf{r},t\right)$ como (vide II.2.12 e 14)

$$\psi\left(\mathbf{r},t\right)=\sum_n c_n e^{-iE_nt/\hbar}\varphi_n\left(\mathbf{r}\right)$$

onde $\psi(\mathbf{r},0)=\sum_n c_n\varphi_n(\mathbf{r})$ é o estado inicial do sistema.

O problema, então, passa a ser a obtenção dos autoestados e autovalores de (II.2.54'). Em geral, podemos usar as simetrias embutidas no potencia $V(\mathbf{r})$ para escolher um sistema de coordenadas apropriado para, posteriormente, usar o método de separação de variáveis e resolver as equações diferenciais ordinárias resultantes.

Apesar de este ser o método mais geral, há uma classe particularmente importante de problemas unidimensionais onde a equação da continuidade desempenha um papel fundamental. Trata-se dos potenciais *seccionalmente constantes*, ou seja, potenciais da forma $V(x)=V_j$ se $x_j<x<x_{j+1}$. Nestes casos as soluções de (II.2.54) são tais que

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k_j^2\varphi=0,$$

onde

$$k_j=\sqrt{\frac{2m\left(E-V_j\right)}{\hbar^2}}$$

se $x_j<x<x_{j+1}$, e que tem como solução

$$\varphi(x)=A_je^{ik_jx}+B_je^{-ik_jx}.$$

A determinação dos coeficientes A_j e B_j é feita através da constatação que, como estamos no regime estacionário, $\partial\rho/\partial t=0$, e então,

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{J}=0\Rightarrow(\text{em 1-D})\ \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\frac{d\psi}{dx}-\psi\frac{d\psi^*}{dx}\right)=\text{constante}$$

o que implica em

$$\psi\left(x_j^{(+)}\right)=\psi\left(x_j^{(-)}\right)\ \text{ e }\ \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x_j^{(+)}}=\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x_j^{(-)}}.\qquad\text{(II.2.55)}$$

Ou seja, a função de onda e as suas derivadas são contínuas através da descontinuidade de V em torno de x_j. Se há $\underline{n}$ descontinuidades temos $2n+2$ contantes (A_j e B_j) a serem determinadas. As $2n$ equações provenientes de (II.2.55) nos deixam apenas duas constantes a serem determinadas. Essas, finalmente, dependem da normalização a ser imposta na função de onda. Por exemplo, se em $x=\pm\infty$ tivermos $V>E$ os valores de k são complexos $k=iK$ e apenas 1 das duas constantes A ou B irá ser não-nula pois apenas uma das exponenciais será decrescente e precisamos de $\int|\psi|^2dx=1$.

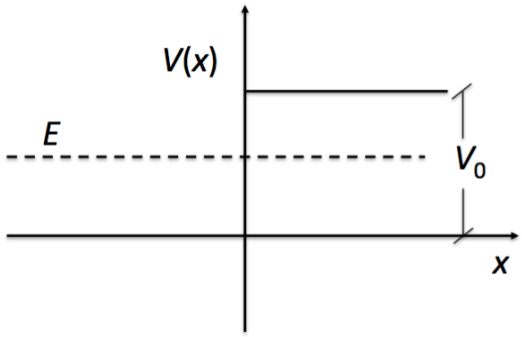
Portanto, o procedimento para se determinar $\psi(x,t)$ quando conhecemos $\psi(x,0)$ consiste em

i) Resolver $H\varphi_n=E_n\varphi_n$

ii) Escrever $\psi(x,t)=\sum_n c_n\varphi_n(x)\,e^{-iE_nt/\hbar}$ onde $c_n=\int\psi(x,0)\,\varphi_n^*(x)\,dx$ pois $\psi(x,0)=\sum_n c_n\varphi_n(x)$.

No caso de um índice contínuo, como k da discussão acima, devemos fazer as substituições $\sum_n\to\int dk$ e $\varphi_n(x)\to\varphi_k(x)$. Obviamente os coeficientes $c_n\to\bar{\psi}(k)$. Exemplos:

i)



Se $E>V_0$,

$$\psi(x)=\begin{cases}Ae^{ikx}+Be^{-ikx} & \text{se } x<0\\ A'e^{ik'x}+B'e^{-ik'x} & \text{se } x>0\end{cases}$$

onde $k=\sqrt{2mE}/\hbar$ e $k'=\sqrt{2m\left(E-V_0\right)}/\hbar$.

$$\begin{aligned}\psi\left(0^+\right) &= \psi\left(0^-\right)\Rightarrow A+B=A'+B'\\ \psi'\left(0^+\right) &= \psi'\left(0^-\right)\Rightarrow ik\left(A-B\right)=ik'\left(A'-B'\right).\end{aligned}$$

Incidência da esquerda $\Rightarrow B'=0$. Então,

$$\Rightarrow\begin{cases}A+B=A'\\ ik\left(A-B\right)=ik'A'\end{cases}\Rightarrow A+B=\frac{k}{k'}A-\frac{k}{k'}B$$

ou

$$B=\left(\frac{k-k'}{k+k'}\right)A\quad\text{e}\quad A'=A+B=\frac{2k}{k+k'}A.$$

Mas,

$$J=\frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\frac{d\psi}{dx}-\psi\frac{d\psi^*}{dx}\right)=\frac{\hbar}{m}\mathrm{Im}\left(\psi^*\frac{d\psi}{dx}\right)$$

e se $\psi=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$ temos;

$$\begin{aligned}\psi^*\frac{d\psi}{dx} &= ik\left[|A|^2-|B|^2\right]+2k\mathrm{Im}\left[AB^*e^{-2ikx}\right],\\ \Rightarrow J^{(-)} &= \frac{\hbar k}{m}\left(|A|^2-|B|^2\right),\\ \Rightarrow J^{(+)} &= \frac{\hbar k'}{m}|A'|^2.\end{aligned}$$

Como $J^{(-)}=J^{(+)}$

$$\frac{|B|^2}{|A|^2}+\frac{k'}{k}\frac{|A'|^2}{|A|^2}=1;\quad\left|\frac{B}{A}\right|^2\equiv R;\quad\frac{k'}{k}\left|\frac{A'}{A}\right|^2\equiv T$$

R - Coef. reflexão; T - Coef. Trasmissão e $R+T=1$ $\Rightarrow$ Mesmo se $E>V_0$ há reflexão!

Se $V_0>E$,

$$\psi\left(x\right)=\begin{cases}Ae^{ikx}+Be^{-ikx} & \text{se } x<0\\ A'e^{-Kx}+B'e^{Kx} & \text{se } x>0\end{cases}$$

$k=\sqrt{2mE}/\hbar$ e $K=\sqrt{2m\left(V_0-E\right)}/\hbar$

$$\begin{aligned}\psi\left(0^+\right) &= \psi\left(0^-\right)\Rightarrow A+B=A'+B'\\ \psi'\left(0^+\right) &= \psi'\left(0^-\right)\Rightarrow ik\left(A-B\right)=-K\left(A'-B'\right)\end{aligned}$$

$B'=0$ para que não haja partículas em $x\to\infty$

$$\Rightarrow\begin{cases}A+B=A'\\ ik\left(A-B\right)=-KA'\end{cases}\Rightarrow A+B=-\frac{ik}{K}A+\frac{ik}{K}B$$

ou

$$B=\frac{ik+K}{ik-K}A\quad\text{e}\quad A'=A+B=\frac{2ik}{ik-k}A$$

Então,

a) Mesmo que $E<V_0$, $A'\neq 0$ $\Rightarrow$ há probabilidade ($\neq 0$) da partícula ser encontrada em $x>0$.

b) $|A|^2=|B|^2\Rightarrow$ há reflexão total mas como

$$B=\frac{-\left(K^2-k^2\right)-2ikK}{K^2+k^2}A$$

$\Rightarrow$ defasagem de $\varphi=\tan^{-1}\left(\frac{2Kk}{K^2-k^2}\right)$ entre as ondas incidente e refletida. Se $x<0$

$$\psi\left(x\right)=A\left[e^{ikx}+e^{i\varphi}e^{-ikx}\right]$$

ou $\varphi=-2\theta$ onde $\tan\theta=\frac{\sqrt{K_0^2-k^2}}{k}$ e $K_0\equiv\sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$.

Uma vez conhecidas as autofunções do problema em todo o espaço para $E \gtrless V_0$ podemos analisar a dinâmica de pacotes de onda sujeitos a este potencial. Para tal vamos começar escrevendo as autofunções do problema da seguinte forma

$$E < V_0 \Rightarrow \psi(x) = \begin{cases} A\left(e^{ikx} + e^{-2i\theta(k)}e^{-ikx}\right) & \text{se } x < 0 \\ \frac{2ik}{ik+K}e^{-Kx}A & \text{se } x > 0 \end{cases}$$

$$E > V_0 \Rightarrow \psi(x) = \begin{cases} A\left[e^{ikx} + \frac{(k-k')}{(k+k')}e^{-ikx}\right] & \text{se } x < 0 \\ Ae^{ikx}\frac{2k}{k+k'} & \text{se } x > 0 \end{cases}$$

onde $\tan\theta = \frac{\sqrt{K_0^2-k^2}}{k}$, $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, $k' = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$ e $K = ik'$.

Vamos, então, assumir que $|\widetilde{\psi}(k)|$ seja uma função centrada em k_0 com largura Δk, tal que quando $k_0 > K_0$ temos $E > V_0$. Em caso contrário $(k_0 < K_0)$ $E < V_0$.

Se $E < V_0$ e $\widetilde{\psi}(k) = 0$ se $k > K_0$

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{K_0} dk\widetilde{\psi}(k)\, e^{i(kx-\omega(k)t)} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{K_0} dk\widetilde{\psi}(k)\, e^{-i(kx+\omega(k)t+2\theta(k))}$$

onde $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$. Esta integral não é tão simples quanto uma integral gaussiana. Para resolvê-la devemos usar o princípio da fase estacionária que estabelece que integrais do tipo

$$\psi(x,t) = \int g(k)\, e^{i\alpha(k,x,t)}dk$$

para $g(k)$ centrado em k_0 e com largura Δk, só são apreciavelmente diferentes de zero quando $\frac{d\alpha}{dk}\big|_{k=k_0} = 0$. Isto é fácil de se ver expandindo $\alpha(k) = \alpha(k_0) + \alpha'(k_0)(k-k_0)$ pois desta forma

$$\psi(x,t) \cong \int dk g(k)\, e^{i\alpha(k_0)}e^{i\alpha'(k_0)(k-k_0)}$$

Se x e t são tais que $\alpha'(k_0) \neq 0$ o integrando oscila muitas vezes no intervalo Δk e, portanto, $\psi(x,t) \approx 0$. Consequentemente, $\psi \neq 0$ apenas na vizinhança do ponto (x,t) que satisfaça $\alpha'(k_0) = 0$.

Isto nos leva a

1ª integral

$$\frac{d}{dk}(kx - \omega(k)t)\Big|_{k=k_0} = 0 \Rightarrow x - \frac{\hbar k_0}{m}t = 0$$

2ª integral

$$\frac{d}{dk}(kx + \omega(k)t - 2\theta(k))\Big|_{k=k_0} = 0$$

mas $\theta = \tan^{-1}\frac{\sqrt{K_0-k^2}}{k} \Rightarrow \frac{d\theta}{dk} = \frac{1}{\sqrt{K_0-k^2}} \Rightarrow x + \frac{\hbar k_0}{m}t - \frac{2}{\sqrt{K_0^2-k_0^2}} = 0 \Rightarrow x_i = \frac{\hbar k_0}{m}t$ e $x_r = -\frac{\hbar k_0}{m}t + \frac{2}{\sqrt{K_0^2-k_0^2}}$

Se $t < 0$ só há o pacote incidente em $x_i(t) = \frac{\hbar k_0 t}{m}$ enquanto que se $t > 0$ apenas $x_r(t) = -\frac{\hbar k_0}{m}t + \frac{2}{\sqrt{K_0^2-k_0^2}}$ (o centro do pacote refletido) sobrevive. Estas conclusões são facilmente obtidas se lembrarmos que a função $\psi(x,t)$ com que trabalhamos só é definida para $x < 0$.

É importante que notemos a existência de uma defasagem temporal entre os pacotes incidente e refletido. Classicamente teríamos $x_i = v_0 t$ e $x_r = -v_0 t$. Portanto, a diferença de fase $2\theta(k)$ é fundamental para o atraso na chegada do pacote quântico em relação ao que seria observado classicamente. Esta, por sua vez, só existe devido à probabilidade da partícula ser encontrada debaixo da barreira de potencial. O atraso temporal é, portanto,

$$\tau = \frac{2m}{\hbar k_0\sqrt{K_0^2 - k_0^2}}.$$

Já no caso de $E > V_0$ $(k_0 > K_0)$ os coeficientes das funções incidente, refletida e transmitida são puramente reais, o que faz com que não haja qualquer atraso destes pacotes com respeito à incidência, reflexão ou transmissão de uma partícula clássica.

$$x_i = \frac{\hbar k_0}{m}t\,\theta(-t), \quad x_r = -\frac{\hbar k_0}{m}t\,\theta(t), \quad \text{e} \quad x_t = \frac{\hbar\sqrt{k_0^2 - K_0^2}}{m}t\,\theta(t).$$