Física Quântica I / Mecânica Quântica

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

Lição 13

A representação de posição (X) e funções de onda

Bases definidas por observáveis com espectro contínuo

A representação de posição/coordenadas (X)

Densidade de probabilidade para a posição

Elementos de matriz e funções do operador de posição

Mas, afinal, onde está a famosa equação de onda de Schrödinger?

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t) \qquad (!?)$$

Até agora temos vindo a trabalhar com a equação de Schrödinger (ES) nesta forma:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}\,|\psi(t)\rangle.$$

Além disso, temos trabalhado unicamente com

- operadores do espaço de estados que são representados por matrizes;
- sistemas cujo espaços de estados é descrito por bases de dimensão finita (2 ou 3);
- todas as operações sob vetores de estado se têm reduzido, na prática, a operações matriciais.

Como é que este formalismo/postulados pode gerar uma equação de onda?

Precisamos agora de discutir o caso de bases contínuas do espaço de estados

Os graus de liberdade fundamentais de sistemas com análogo/limite clássico são descritos em MQ por observáveis com um espectro contínuo de autovalores. (posição, momento, ângulos, etc.)

Recapitulemos o anteriormente discutido nas páginas L4-18 a L4-22.

Representação discreta da posição (idealização)

- Partícula pode ocupar N posições distintas, x_i;
- A base de estados é então definida pelos N autoestados de $\hat{X}$:

$$\{|x_1\rangle, |x_2\rangle, \ldots, |x_N\rangle\}$$

- Expansão de um estado arbitrário:

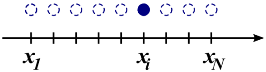
$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \psi_i |x_i\rangle$$

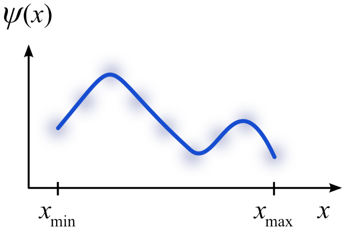
- Podemos igualmente escrever (notação diferente):

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \psi(x_i)\, |x_i\rangle$$

- Onde, naturalmente,

$$\langle x_k|\psi\rangle = \psi(x_k).$$





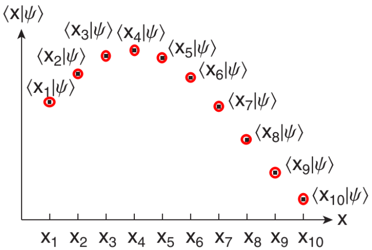
Amplitude de probabilidade

$\psi(x_k) \equiv \langle x_k|\psi\rangle$ (função de x_k)

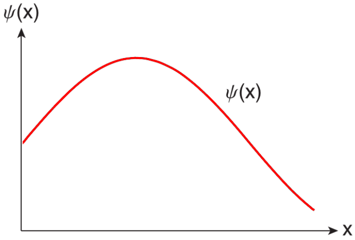
Função de onda

$$\psi(x_k) \xrightarrow{x \text{ variável contínua}} \psi(x)$$

Transição do vetor de estado para uma base contínua



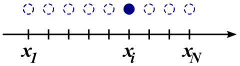
Discrete basis representation



continuous basis representation

$$|\psi\rangle \quad \mapsto \quad \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \langle x_n|\psi\rangle \\ \vdots \end{bmatrix} \qquad \xrightarrow[x_{n+1}-x_n\to 0]{N\to\infty} \qquad |\psi\rangle \quad \mapsto \quad \langle x|\psi\rangle \equiv \psi(x)$$

Numa base contínua retemos apenas a amplitude de probabilidade $\psi(x)$ em cada posição.



I. Numa base discreta: $x \in \{x_1, x_2, \ldots, x_N\}$

- Ortogonalidade da base:

$$\langle x_m | x_n \rangle = \delta_{mn}$$

- Espansão do vetor de estado:

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |x_n\rangle, \quad \psi_k = \langle x_k | \psi \rangle$$

- Relation de fecho (EN: closure):

$$\sum_n |x_n\rangle\langle x_n| = \mathbf{1}$$

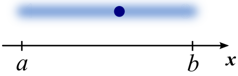
- Produto interno:

$$|\psi_1\rangle = \sum_n a_n |x_n\rangle, \quad |\psi_2\rangle = \sum_n b_n |x_n\rangle$$

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \sum_n a_n^* b_n$$

- Normalização:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |\psi_n|^2 = 1$$



II. Numa base contínua: $a \le x \le b$

- Ortogonalidade da base:

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x') \qquad \text{(função delta de Dirac)}$$

- Expansão do vetor de estado:

$$|\psi\rangle = \int dx\, \psi(x)\, |x\rangle, \quad \psi(x) = \langle x | \psi \rangle$$

- Relação de fecho:

$$\int dx\, |x\rangle\langle x| = \mathbf{1}$$

- Produto interno:

$$|\psi_1\rangle = \int dx f(x) |x\rangle, \; |\psi_2\rangle = \int dx\, g(x) |x\rangle$$

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int dx f(x)^* g(x)$$

- Normalização:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int dx\, |\psi(x)|^2 = 1$$

Operador posição e os seus auto-estados:

$$\hat{X}\,|x\rangle = x\,|x\rangle.$$

Propriedades dos kets $|x\rangle$:

- Constituem uma base ortonormal e completa:

$$\mathbf{1} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\,|x\rangle\langle x|.$$

- Expansão nesta base:

$$|\psi\rangle = \mathbf{1}|\psi\rangle = \left(\int dx|x\rangle\langle x|\right)|\psi\rangle = \int dx\langle x|\psi\rangle|x\rangle = \int dx\,\psi(x)|x\rangle$$

- Ortogonalidade:

$$|\psi\rangle = \int dx\,\psi(x)|x\rangle$$

$$\langle x'|\psi\rangle = \int dx\,\psi(x)\langle x'|x\rangle$$

$$\psi(x') = \int dx\,\psi(x)\langle x'|x\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$\langle x'|x\rangle = \delta(x-x')$$

Função delta de Dirac: $\delta(x)$

$$f(a) = \int dx\, f(x)\delta(x-a)$$

$$1 = \int dx\,\delta(x-a)$$

$$\delta(x-a) = 0 \quad (x \neq a)$$

$$\delta(x-x') = \frac{1}{2\pi}\int dk\, e^{\pm i\,k\,(x-x')}$$

(suplemento sobre função delta na blackboard)

Funções de quadrado integrável e a densidade de probabilidade

Dados dois kets quaisquer

$$|\psi\rangle = \int dx\, \psi(x)|x\rangle, \qquad |\zeta\rangle = \int dx\, \zeta(x)|x\rangle,$$

o seu produto interno é obtido através de

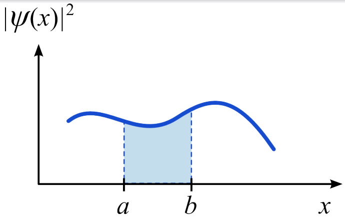
$$\langle\zeta|\psi\rangle = \int dx' \int dx\, \zeta(x')^*\psi(x)\, \underbrace{\langle x'|x\rangle}_{\delta(x-x')} = \int dx'\, \zeta(x')^* \int dx\, \psi(x)\delta(x-x')$$
$$= \int dx'\, \zeta(x')^*\psi(x').$$

Em particular, o módulo quadrado de $|\psi\rangle$ é dado por

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int dx\, |\psi(x)|^2 < \infty\ (!)$$

Normalizabilidade das funções de onda

O postulado P4 (probabilidade) implica que, para ser fisicamente aceitável, $|\psi(x)|^2$ deve ser integrável para um valor finito.



Densidade de probabilidade

$$|\psi(x)|^2 : \quad \mathcal{P}(a<x<b) = \int_a^b |\psi(x)|^2 dx$$

Elementos de matriz e funções do operador de posição

Nesta base $\{|x\rangle\}$, um elemento de matriz da observável $\hat{\mathrm{A}}$ tem a forma

$$\langle\xi|\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle = \int dx \int dx' \, \xi(x')^* \psi(x) \, \langle x'|\hat{\mathrm{A}}|x\rangle.$$

Em particular, um valor esperado fica

$$\langle\psi|\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle = \int dx \int dx' \, \psi(x')^* \psi(x) \, \langle x'|\hat{\mathrm{A}}|x\rangle.$$

Mas, como calculamos agora os "elementos de matriz" $\langle x'|\hat{\mathrm{A}}|x\rangle$ de um operador?

Comecemos pelo caso mais simples – o operador $\hat{\mathrm{X}}$:

$$\hat{\mathrm{X}} = \hat{\mathrm{I}}\,\hat{\mathrm{X}}\,\hat{\mathrm{I}} = \; = \left(\int dx\,|x\rangle\langle x|\right)\hat{\mathrm{X}}\left(\int dx\,|x\rangle\langle x|\right) = \int dx \int dx' \, |x\rangle\langle x|\hat{\mathrm{X}}|x'\rangle\langle x'|$$

mas, como os kets de base são auto-estados de $\hat{\mathrm{X}}$:

$$\hat{\mathrm{X}}|x'\rangle = x'|x'\rangle.$$

Logo,

$$\hat{\mathrm{X}} = \int dx \int dx' \, |x\rangle\langle x|x'|x'\rangle\langle x'| = \int dx \int dx' \, x'\langle x|x'\rangle \, |x\rangle\langle x'| = \int dx \, x \, |x\rangle\langle x|.$$

De igual modo, facilmente mostramos que

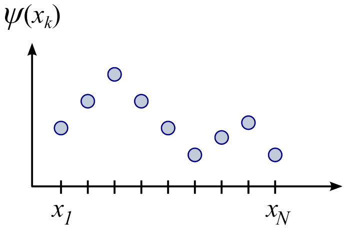
$$\hat{\mathrm{X}}^n = \int dx \, x^n \, |x\rangle\langle x| \qquad \text{e que} \qquad \hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}}) = \int dx \, F(x) \, |x\rangle\langle x|.$$

Ação de um operador na base de posição – o que significa?

Até aqui, usando bases discretas, como caraterizámos a ação de um operador?

1. obtendo a sua representação matricial;
2. derivando a forma como $\langle \zeta | \psi \rangle$ e $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$ se exprimem em termos dos elementos de matriz.

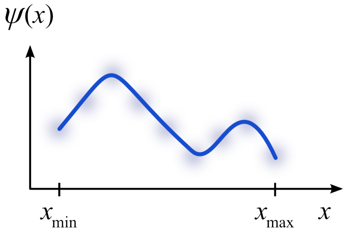
Base discreta



- ψ_k dispostos numa matriz coluna;
- ação de $\hat{A}$ num ket $|\psi\rangle$:

$$|\zeta\rangle = \hat{A}\,|\psi\rangle$$
$$\Downarrow$$
$$\zeta_i = \sum_j A_{ij}\psi_j$$

Base contínua



- $\psi(x)$ passa a ser uma função de x;
- ação de $\hat{A}$ num ket $|\psi\rangle$:

$$|\zeta\rangle = \hat{A}\,|\psi\rangle$$
$$\Downarrow$$
$$\zeta(x) = ? \quad \text{em termos de } \psi(x)$$

Ação de um operador na base de posição – o que significa?

O ponto chave é ter presente o que representam $\psi(x)$ e $\zeta(x)$:

$$|\zeta\rangle = \hat{\mathrm{A}}\,|\psi\rangle$$
$$\downarrow$$
$$\langle x|\zeta\rangle = \langle x|\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle$$
$$\downarrow$$
$$\zeta(x) = \langle x|\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle$$

Perguntar "*qual é a ação do operador $\hat{\mathrm{A}}$ na base de posição*" é equivalente a perguntar:

Sabendo $\psi(x)$, como determinamos a função $\zeta(x)$ que resulta da ação de $\hat{\mathrm{A}}$?

$$\psi(x) \xrightarrow{\hat{\mathrm{A}}} \zeta(x)$$

Felizmente, precisamos apenas de saber como o fazer para dois operadores:

operador de posição: $\hat{\mathrm{X}}$, operador de momento: $\hat{\mathrm{P}}$

Elementos de matriz e valores esperados na base $\{|x\rangle\}$

Qualquer função $F(\cdot)$ do operador de posição

$$\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}}) = \int dx\, F(x)\, |x\rangle\langle x|.$$

$$\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}})|\psi\rangle = \int dx\, F(x)\psi(x)\, |x\rangle.$$

$$\langle x|\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}})|\psi\rangle = F(x)\, \psi(x).$$

$$\begin{aligned}
\langle x'|\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}})|x\rangle &= \int dx''\, F(x'')\, \overset{\delta(x'-x'')}{\cancel{\langle x'|x''\rangle}}\, \overset{\delta(x''-x)}{\cancel{\langle x''|x\rangle}} \\
&= F(x)\, \delta(x-x').
\end{aligned}$$

Em particular, se queremos um elemento de matriz entre dois kets ξ e ψ genéricos,

$$\begin{aligned}
\langle \xi|\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}})|\psi\rangle &= \int dx \int dx'\, \xi(x')^* \psi(x)\, \langle x'|\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}})|x\rangle \\
&= \int dx \int dx'\, \xi(x')^* \psi(x)\, F(x)\, \delta(x-x') \\
&= \int dx\, \xi(x)^* F(x)\psi(x).
\end{aligned}$$

Um valor esperado no estado ψ é dado, na base de posição, por

$$\langle \psi|\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}})|\psi\rangle = \int dx\, |\psi(x)|^2\, F(x) \qquad \text{(faz sentido?)}$$

Resumo – representação na base de posição

- Sistemas quânticos com análogo clássico são descritos pelo Hamiltoniano clássico, com posições e momentos substituídos por operadores no espaço de estados:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(x,p) \quad \longrightarrow \quad \hat{\mathrm{H}} = \mathcal{H}(x \to \hat{\mathrm{X}},\ p \to \hat{\mathrm{P}}).$$

- $\hat{X}$ e $\hat{P}$ têm espectro contínuo $\longrightarrow$ duas bases contínuas do espaço de estados: $\{|x\rangle\}$ e $\{|p\rangle\}$.

- Expansão de um vetor de estado na base de posição:

$$|\psi\rangle = \sum_{x_i} \psi_i |x_i\rangle \xrightarrow{\;x \text{ contínuo}\;} |\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \psi(x)\, |x\rangle.$$

- $\psi(x)$ é designada de função de onda na base de posição associada ao estado $|\psi\rangle$.

- Fisicamente, $|\psi(x)|^2$ representa a densidade de probabilidade para a posição de uma partícula:

$$\mathcal{P}(a < x < b) = \int_a^b |\psi(x)|^2 dx.$$

- Funções do operador $\hat{\mathrm{X}}$, seus elementos de matriz e valores esperados:

$$\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}}) = \int dx\, F(x)\, |x\rangle\langle x|, \qquad F(\hat{\mathrm{X}})|\psi\rangle \;\mapsto\; F(x)\psi(x), \quad \langle\xi|\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}})|\psi\rangle = \int dx\, \xi(x)^* F(x)\psi(x).$$

Na próxima lição analisaremos estes mesmos aspetos para o operador $\hat{\mathrm{P}}$.