

Pesquisa com Conhecimento de Mecânica Quântica de Graduação

José Maria Filardo Bassalo

Departamento de Física da UFPA, 66075-900 - Belém, Pará

e-mail: bassalo@amazon.com.br

Mauro Sérgio Dorsa Cattani

Instituto de Física da USP,

C.P. 66318, 05389-970, São Paulo, SP

e-mail: mcattani@if.usp.br

Trabalho recebido em 4 de novembro de 1996

Neste artigo, vamos mostrar como alunos de graduação de Física, que tenham feito um curso introdutório de Mecânica Quântica, podem acompanhar trabalhos de pesquisas atuais, envolvendo sistemas quânticos de dois níveis, propagadores de Feynman e pacotes de onda de Schrödinger.

I. Introdução

De um modo geral, os trabalhos de pesquisa em fronteira de Física publicados em revistas, destinam-se a especialistas com experiência (ao nível de mestrado, ou de doutorado, ou de pós-doutorado) em determinado aspecto da pesquisa em questão. Dificilmente, alunos de graduação com conhecimento apenas de Física Básica, poderão entendê-los. Neste artigo, vamos dar exemplos de trabalhos publicados nessas revistas e que, contudo, podem ser estudados por alunos que tenham feito um curso introdutório de Mecânica Quântica da graduação,¹ trabalhos esses envolvendo sistemas quânticos de dois níveis, propagadores de Feynman, e evolução temporal do pacote de onda de Schrödinger.

II. Sistemas quânticos de vários níveis

II.1 Formalismo

Quando o Hamiltoniano H de um sistema físico é conhecido, é possível prever sua evolução temporal a partir de condições iniciais dadas, resolvendo a **equação de Schrödinger**. Se H é um Hamiltoniano independente do tempo ($H(\vec{r})$), este problema tem uma solução

relativamente simples, já que basta usar a técnica da separação de variáveis para obtermos a solução daquela equação.

Seja, então, a equação de Schrödinger:

$$H(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

Aplicando-se a técnica da separação de variáveis:

$$\Psi(\vec{r}, t) = T(t) \psi(\vec{r}), \quad (2.2)$$

a solução de (2.1) será dada por:²

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^{n=\infty} c_n e^{- (i/\hbar) E_n t} \psi_n(\vec{r}), \quad (2.3a)$$

ou, usando-se a notação de Dirac:³

$$|\Psi(\vec{r}, t)\rangle = \sum_{n=1}^{n=\infty} c_n e^{- (i/\hbar) E_n t} |\psi_n(\vec{r})\rangle, \quad (2.3b)$$

onde $|\psi_n(\vec{r})\rangle$ é solução da seguinte equação de autovalores:

$$H(\vec{r}) |\psi_n(\vec{r})\rangle = E_n |\psi_n(\vec{r})\rangle. \quad (2.4)$$

Nessa equação (2.4), E_n é a energia do sistema e c_n é calculado conhecendo-se $\Psi(\vec{r}, t_0)$, através de:

$$c_n = \langle \psi(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}, t_0) \rangle e^{- i/\hbar E_n t_0}, \quad (2.5)$$

onde $\langle \alpha | \beta \rangle$ indica o produto escalar entre as funções α e β consideradas.⁴

Via de regra, mesmo sendo H independente do tempo, ele é um operador complicado e, por isso, soluções rigorosas de (2.4) só poderão ser encontradas em casos especiais.⁵ Por outro lado, se H é dependente do tempo, a solução da equação de Schrödinger (2.1) não poderá mais obedecer ao esquema indicado acima. Para tanto, é necessário usar a **Teoria da Perturbação Dependente do Tempo - TPDT**.⁶ Vejamos como.

Seja H , o Hamiltoniano de um sistema físico:⁷

$$H(t) = H_o + V(t), \quad (2.6)$$

onde, conforme já dissemos, H_o descreve o sistema não-perturbado e $V(t)$ é o potencial perturbativo dependente do tempo. A idéia básica da TPDT reside no seguinte. Primeiro, se a perturbação V está ausente ($V = 0$), a solução de (2.1) (com $H = H_o$), será:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^{n=\infty} c_n e^{- (i/\hbar) E_n^{(o)} t} |\Psi_n^{(o)}\rangle, \quad (2.7)$$

onde $|\Psi_n^{(o)}\rangle$ é solução da seguinte equação de auto-valores:

$$H_o |\Psi_n^{(o)}\rangle = E_n^{(o)} |\Psi_n^{(o)}\rangle. \quad (2.8)$$

Segundo, se a perturbação $V(t)$ está presente, a solução de (2.1) será análoga à equação (2.7), sendo que, agora, os coeficientes c_n são dependentes do tempo, ou seja:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^{n=\infty} c_n(t) e^{- (i/\hbar) E_n^{(o)} t} |\Psi_n^{(o)}\rangle. \quad (2.9)$$

$$|\Psi(t)\rangle = c_\alpha(t) |\psi_\alpha\rangle e^{- i/\hbar E_\alpha t} + c_\beta(t) |\psi_\beta\rangle e^{- i/\hbar E_\beta t}, \quad (2.13)$$

$$\dot{c}_\alpha = \frac{1}{\hbar} [c_\alpha(t) V_{\alpha\alpha}(t) + c_\beta(t) V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta} t}], \quad (2.14a)$$

$$\dot{c}_\beta = \frac{1}{\hbar} [c_\alpha(t) V_{\beta\alpha}(t) e^{- i\omega_{\alpha\beta} t} + c_\beta(t) V_{\beta\beta}(t)], \quad (2.14b)$$

onde $\omega_{\alpha\beta} = \frac{E_\alpha - E_\beta}{\hbar}$, e os elementos de matriz $V_{n,k}$ (com $n, k = \alpha, \beta$) são dados por:

$$V_{kn} = \langle \psi_n | V(t) | \psi_k \rangle. \quad (2.15)$$

De um modo geral, não é fácil resolver o sistema de equações (2.14 a,b). No entanto, em algumas situações

Para obtermos o valor de $c_n(t)$ (que representa a amplitude de probabilidade de encontrar o sistema no n -estado não perturbado), teremos de substituir (2.9) em (2.1). Desse modo, teremos:

$$\frac{dc_k}{dt} \equiv \dot{c}_k = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n=1}^{n=\infty} V_{kn}(t) c_n(t) e^{i\omega_{kn} t}, \quad (2.10)$$

onde:

$$\omega_{kn} = \frac{E_k^{(o)} - E_n^{(o)}}{\hbar}, \quad (2.11)$$

e:

$$V_{kn} = \langle \Psi_k^{(o)} | V | \Psi_n^{(o)} \rangle. \quad (2.12)$$

A equação (2.10) representa um sistema simultâneo de equações diferenciais lineares ordinárias, cuja solução depende da forma de $V(t)$ e, das condições iniciais de c_n . Alguns exemplos de solução da equação referida acima encontram-se em textos introdutórios de Mecânica Quântica.⁸

II.2 Sistemas Quânticos de Dois Níveis

Neste tópico, vamos estudar o caso particular de problemas físicos envolvendo apenas sistemas de dois níveis, isto é, em que o Hamiltoniano H_o tem somente dois estados não-perturbados, caracterizado pelas autofunções $|\psi_\alpha\rangle$ e $|\psi_\beta\rangle$, com os respectivos auto-valores de energia E_α e E_β . Desse modo, as equações (2.9) e (2.10) serão escritas da seguinte maneira:

físicas, é possível encontrar soluções para esse sistema. Vejamos dois exemplos.⁹

II.2.1 Auto-alargamento das linhas de inversão da amônia

A molécula de amônia (NH_3) tem a forma de uma

pirâmide, com os três átomos de hidrogênio (H) situados nos vértices de um triângulo equilátero, formando uma base triangular, e o átomo de nitrogênio (N) situa-se no vértice oposto a essa base. Essa molécula, semelhantemente a qualquer outra, tem uma infinidade de estados: pode girar em torno de qualquer eixo; pode se mover em qualquer direção; pode vibrar, etc. Destes estados, vamos considerar somente aqueles que decorrem da rotação em torno de seu eixo de simetria (reta que passa pelo N e é perpendicular ao plano dos H), que são apenas dois, e que representam a **inversão** do átomo N em relação à base dos H. Essa inversão pode ocorrer por movimento vibracional¹⁰ ou por colisões moleculares. Neste último caso, a inversão pode ser devido a colisões entre moléculas de amônia e outras moléculas do gás em estudo. Quando tratamos de amônia pura, teremos, então, o caso de auto-inversão que, por sinal, é objeto de nosso estudo neste item.

Desde que B. Bleaney e R. D. Penrose mediram, em 1947,¹¹ a auto-inversão, por colisão, da linha da amônia (conhecido desde então como **auto-alargamento**), muitos modelos teóricos têm sido desenvolvidos para poder explicar esse resultado experimental,¹² com um

razoável acordo entre teoria e experiência. Até 1965, esses modelos consideravam a amônia como um sistema de muitos-níveis. No entanto, nesse mesmo ano, R. L. Legan, J. A. Roberts, E. A. Rinehart e C. C. Lin¹³ procurando melhorar o acordo entre teoria e experiência, apresentaram um modelo no qual consideraram que a molécula de amônia é um sistema de dois-níveis com a mesma energia. Considerando-se contribuições do efeito de ressonância rotacional, esse modelo mostrou um bom acordo com os resultados experimentais para as linhas em que $J (= K)$ assume valores baixos. No entanto, quando J aumenta esse acordo começa a falhar.

Para contornar a dificuldade apontada acima, M. Cattani e Y. Yamamoto, em 1982,¹⁴ e Cattani, em 1985 e 1989,¹⁵ consideraram que a amônia é um sistema físico descrito por um Hamiltoniano H_0 com dois estados estacionários com as funções de onda $|\psi_\alpha\rangle$ e $|\psi_\beta\rangle$, e as respectivas energias E_α e E_β . Assim, quando uma perturbação dependente do tempo $V(t)$ é introduzida, ocorrerão transições entre aqueles estados, de modo que a função de onda do sistema é agora representada pela equação (2.13):

$$|\Psi(t)\rangle = c_\alpha(t) |\psi_\alpha\rangle e^{-i/\hbar E_\alpha t} + c_\beta(t) |\psi_\beta\rangle e^{-i/\hbar E_\beta t}, \quad (2.13)$$

com os coeficientes c_α e c_β satisfazendo as equações (2.14 a,b):

$$\dot{c}_\alpha(t) = \frac{1}{i\hbar} [c_\alpha(t) V_{\alpha\alpha}(t) + c_\beta(t) V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t}], \quad (2.14a)$$

$$\dot{c}_\beta(t) = \frac{1}{i\hbar} [c_\alpha(t) V_{\beta\alpha}(t) e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} + c_\beta(t) V_{\beta\beta}(t)], \quad (2.14b)$$

com $\omega_{\alpha\beta} = \frac{E_\alpha - E_\beta}{\hbar}$ e $V_{n,k}$ (com $n, k = \alpha, \beta$) definido por (2.15).

Se $V(t)$ representa a interação dipolo-dipolo entre as moléculas de amônia, teremos que $V_{\alpha\alpha} = V_{\beta\beta}$ e $V_{\alpha\beta} = V_{\beta\alpha}$ é uma função real.¹⁶ Desse modo, as equações (2.14 a,b) serão dadas por:

$$\dot{c}_\alpha(t) = \frac{1}{i\hbar} [c_\beta(t) V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t}], \quad (2.16a)$$

$$\dot{c}_\beta(t) = \frac{1}{i\hbar} [c_\alpha(t) V_{\beta\alpha}(t) e^{-i\omega_{\alpha\beta}t}]. \quad (2.16b)$$

Para resolvermos esse sistema de equações diferenciais ordinárias, vamos usar a **aproximação de impacto** entre as colisões das moléculas de amônia, dada

pela condição: $2\omega_{\alpha\beta}\tau \ll 1$, em que τ é o tempo entre essas colisões. Essa condição resulta em:

$$\lim_{t \rightarrow \tau} \left[\frac{V_{\alpha\beta}(t)}{\hbar} \right]^2 [e^{2i\omega_{\alpha\beta}t} - 1] = 0, \quad (2.17)$$

pois as interações $V_{\alpha\beta}(t)$ têm durações extremamente curtas.

Levando-se (2.17) em (2.16 a,b), virá:

$$i\hbar \frac{dc_\alpha(t)}{dt} = c_\beta(t) V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t}, \quad (2.18a)$$

$$i\hbar \frac{dc_\beta(t)}{dt} = c_\alpha(t) V_{\beta\alpha}(t) e^{-i\omega_{\alpha\beta}t}. \quad (2.18b)$$

Somando-se as equações (2.18a) e (2.18b), teremos:

$$i\hbar \frac{d[c_\alpha(t) + c_\beta(t)]}{dt} = V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t} [c_\alpha(t) + c_\beta(t)]. \quad (2.19)$$

Integrando-se (2.19), resultará:

$$c_\alpha(t) + c_\beta(t) = A e^{- (i/\hbar) \int V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t} dt}. \quad (2.20)$$

Para determinarmos a constante de integração A, vamos considerar que inicialmente ($t = -\infty$) a molécula da amônia está no estado $|\psi_\alpha\rangle$. Em vista disso, a equação (2.13) nos mostra que $c_\alpha(-\infty) = 1$ e $c_\beta(-\infty) = 0$ e, portanto, a (2.20) tomará o seguinte aspecto:

$$c_\alpha(t) + c_\beta(t) = e^{- (i/\hbar) \int_{-\infty}^t V_{\alpha\beta}(t') e^{i\omega_{\alpha\beta}t'} dt'}. \quad (2.21)$$

Usando-se a fórmula de Euler, é fácil ver que:

$$c_\alpha(t) = \left(\frac{1}{\hbar}\right) \cos \left[\int_{-\infty}^t V_{\alpha\beta}(t') e^{i\omega_{\alpha\beta}t'} dt' \right], \quad (2.22a)$$

e:

$$c_\beta(t) = \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \text{sen} \left[\int_{-\infty}^t V_{\alpha\beta}(t') e^{i\omega_{\alpha\beta}t'} dt' \right], \quad (2.22b)$$

satisfazem as equações (2.18 a,b).

Para calcularmos a integral indicada nas equações (2.22 a,b), bastará seguir a **teoria do impacto** apresentada por Anderson,¹⁷ e suas versões modificadas, conhecidas como **teorias de cut-off**, desenvolvidas por C. J. Tsao e B. Curnutte, em 1962,¹⁸ Cattani, em 1968 e 1971,¹⁹ e B. S. Frost, em 1976.²⁰

II.2.2 Racemização

Em 1844, o químico alemão E. Mitscherlich observou que enquanto o ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) apresentava atividade óptica, o mesmo não acontecia com o ácido racêmico, apesar de ser isômero do tartárico. Tais resultados se constituíam num enigma, uma vez que esses ácidos além de apresentarem composições químicas idênticas tinham a mesma estrutura, isto é, era isômeros (hoje, denominamos de enantiômeros²¹).

Esse enigma foi resolvido pelo químico francês Louis Pasteur, em experiências realizadas entre 1848 e 1850, nas quais observou que a inatividade óptica do ácido racêmico decorria do fato de que o mesmo era formado por dois tipos de cristais (na mesma quantidade) que giravam o plano de polarização da luz em sentido horário

e anti-horário, respectivamente; observou mais ainda que um desses tipos era a imagem em espelho (especular) do outro. Em vista disso, classificou as moléculas que compunham esses cristais, em dois tipos: **mão-direita (levógira)** e **mão-esquerda (dextrógira)**. Pasteur observou, também, que uma das formas do ácido racêmico era idêntica ao ácido tartárico.

A continuação do estudo da **assimetria molecular** descoberta por Pasteur, demonstrou que a atividade óptica de um material opticamente ativo muda com o tempo.²² Assim, uma amostra desse material que contém predominantemente um tipo de enantiômero (por exemplo, L-enantiômero), pode transformar-se em D-enantiômero e, depois de um certo tempo, a amostra torna-se uma mistura com igual quantidade de cada enantiômero. Esse processo de relaxação é denominada de **racemização**, e depende da interação da molécula ativa com o meio em que se encontra.

Muitos modelos, dinâmicos e estáticos, têm sido propostos para descrever aquela interação, conforme se pode ver em P. Claverie e G. Jona-Lasinio.²³ Contudo, nesse trabalho de 1986, eles mostraram que tais modelos não são completamente satisfatórios, já que os mesmos envolvem parâmetros fenomenológicos cuja identificação não é imediata. Em vista disso, propõem um outro modelo estático que poderia ser capaz de explicar o fato de que moléculas opticamente ativas exibem configurações simétricas que poderiam ser localizadas em uma delas.

Desde 1991, Cattani vem desenvolvendo um novo modelo para explicar a racemização usando um formalismo quântico-mecânico de dois-níveis.²⁴ É justamente esse modelo que vamos apresentar a seguir.

Como se sabe,²⁵ a atividade óptica ocorre quando a molécula tem duas distintas configurações: esquerda $|E\rangle$ e direita $|D\rangle$, as quais são degeneradas pelo operador paridade, isto é: $P(x)|E\rangle = |D\rangle$ e $P(x)|D\rangle = |E\rangle$. Esse enanciorismo direita-esquerda pode ser visto em termos de um poço duplo de potencial simétrico,²⁶ e os estados $|E\rangle$ e $|D\rangle$ podem ser considerados como configurações moleculares que estão concentrados à esquerda e à direita do

poço de potencial, respectivamente. Esse poço duplo de potencial simétrico é assumido ter a forma de dois potenciais harmônicos sobrepostos com os dois pontos mínimos situados, respectivamente, nos pontos $x = -a$ e $x = a$. A coordenada \mathbf{x} que envolve o operador paridade P, conectando os esses dois pontos mínimos do potencial, pode representar a posição de um átomo, uma rotação de um grupo em torno de uma ligação, alguma coordenada, ou uma coordenada coletiva de uma molécula. Indicaremos por ω a frequência fundamental de cada oscilador harmônico e por μ a massa reduzida das partículas vibrando entre os pontos mínimos do potencial considerado.²⁷

Seja H o hamiltoniano do poço duplo de potencial, incluindo a interação fraca que viola a paridade. Se a paridade é violada, os lados direito e esquerdo desse poço duplo não são mais exatamente simétricos. Nessas condições, temos: $\langle E | H | E \rangle = E_E = E_o - \epsilon$, $\langle D | H | D \rangle = E_D = E_o + \epsilon$ e $\langle E | H | D \rangle = \langle D | H | E \rangle = \delta$, devido à pequena superposição entre as funções de onda $| E \rangle$ e $| D \rangle$ no interior

da barreira de potencial separando os seus dois pontos mínimos. E_o é a energia dos estados fundamentais (E e D) na ausência das correntes fracas neutras e 2ϵ é a diferença de energia entre as configurações (D e E) devido às interações de violação de paridade. Por sua vez, o parâmetro δ , responsável pelo tunelamento natural, é dado por $\delta = \hbar \Lambda$, onde Λ , medido em Hertz, é escrito como:

$$\lambda = (2/\pi)^{3/2} \omega (\mu \omega a^2/\hbar)^{1/2} \exp(-\mu \omega a^2/\hbar),$$

sendo o tempo de tunelamento natural τ dado por: $\tau = \frac{1}{\Lambda}$.²⁸

Para explicar a racemização dessa molécula opticamente ativa, admitiremos que o processo de relaxação é produzido essencialmente por transições entre os dois estados vibracionais $| E \rangle$ e $| D \rangle$, e mais ainda, que o potencial de interação dessa molécula com o ambiente será representado por U(t). Nesse caso, a função de estado $|\psi(t)\rangle$ da molécula opticamente ativa será dada por:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i/\hbar E_E t} [c_E(t) | E \rangle] + e^{-i/\hbar E_D t} [c_D(t) | D \rangle], \tag{2.23}$$

obedecendo a equação:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = [H + U(t)] |\psi(t)\rangle. \tag{2.24}$$

Usando-se o modelo de dois-níveis desenvolvido no item (2.2), vê-se que os coeficientes $c_E(t)$ e $c_D(t)$ satisfazem as seguintes equações diferenciais:

$$\dot{c}_E(t) = \frac{1}{i\hbar} [c_E(t) (E_E + U_{EE}) + c_D(t) (\delta + U_{ED})], \tag{2.25a}$$

$$\dot{c}_D(t) = \frac{1}{i\hbar} [c_D(t) (E_D + U_{DD}) + c_E(t) (\delta + U_{DE})], \tag{2.25b}$$

onde os elementos de matriz U_{nk} , com $n, k = D$ e E , são dados por $U_{nk} = \langle n | U(t) | k \rangle$.

Para simplificar um pouco o sistema de equações diferenciais dado por (2.25 a,b), vamos considerar a seguinte função: $b_n(t) = c_n(t) e^{(i/\hbar)[E_n t + \alpha_n(t)]}$, $\alpha_n(t) = \int_0^t U_{nn}(t') dt'$, onde $n = E, D$. Com isso, o sistema (2.25 a,b) ficará:

$$\dot{b}_E(t) = \frac{1}{i\hbar} b_D(t) (\delta + U_{ED}(t)) e^{(i/\hbar) [-2\epsilon t + (\alpha_E - \alpha_D)]}, \tag{2.26a}$$

$$\dot{b}_D(t) = \frac{1}{i\hbar} b_E(t) (\delta + U_{DE}(t)) e^{(i/\hbar) [2\epsilon t + (\alpha_D - \alpha_E)]}. \tag{2.26b}$$

Em virtude da pequena diferença entre os estados $| E \rangle$ e $| D \rangle$, podemos considerar que $U_{DE}(t) = U_{ED}(t)$. Por outro lado, quando enantiômeros interagem com moléculas aquirais (que não discriminam os enantiômeros), tais como as moléculas H_2O , $NaOH$, HCl , Cl_2 , NH_3 e H_2 , tem-se $U_{DD}(t) = U_{EE}(t)$. Por outro lado, quando enantiômeros interagem com moléculas quirais tem-se, em média, $U_{DD}(t) \simeq U_{EE}(t)$ e, portanto, podemos assumir, em primeira aproximação, que $U_{EE}(t) = U_{DD}(t)$. Nessas condições, as equações (2.26 a,b) tomarão as formas:

$$\dot{b}_E(t) = \frac{1}{i\hbar} b_D(t) (\delta + U_{DE}(t)) e^{-(2i\epsilon t/\hbar)}, \tag{2.27a}$$

$$\dot{b}_D(t) = \frac{1}{i\hbar} b_E(t) (\delta + U_{DE}(t)) e^{2i\epsilon t/\hbar}. \quad (2.27b)$$

De um modo geral, as equações (2.27 a,b) não podem ser exatamente integradas para qualquer $U_{DE}(t)$. Em trabalho recente,²⁹ Cattani e Bassalo resolveram essas equações para dois casos limites: quando $U_{DE}(t)$ é constante e quando $U_{DE}(t)$ varia rapidamente com o tempo.

III. Propagadores de Feynman

III.1 Formalismo

De acordo com o postulado fundamental da Mecânica Quântica,³⁰ o estado de um sistema físico em um instante \mathbf{t} é completamente especificado pelo vetor estado $|\psi(t)\rangle$. Por outro lado, a questão básica

da Dinâmica Quântica é a de saber como evolui um sistema quântico entre um instante inicial \mathbf{t}_o e um instante final \mathbf{t} , isto é, como obter $|\psi(t)\rangle$ a partir de $|\psi(t_o)\rangle$. A afirmação de que $|\psi(t_o)\rangle$ determina $|\psi(t)\rangle$ é a forma quanto-mecânica do **Princípio da Causalidade**, que admitiremos ser verdadeiro. Desse modo, consideremos, então, que o estado $|\psi(t)\rangle$ pode ser obtido de $|\psi(t_o)\rangle$ por intermédio de um **operador linear** - o **operador evolução temporal** $U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o)$ - definido por:³¹

$$|\psi(t)\rangle = U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o) |\psi(t_o)\rangle. \quad (3.1)$$

Da equação (3.1), segue imediatamente que:

$$|\psi(t_2)\rangle = U(\mathbf{t}_2, \mathbf{t}_1) |\psi(t_1)\rangle = U(\mathbf{t}_2, \mathbf{t}_1)U(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_o) |\psi(t_o)\rangle = U(\mathbf{t}_2, \mathbf{t}_o) |\psi(t_o)\rangle, \quad (3.2)$$

onde:

$$U(\mathbf{t}_2, \mathbf{t}_o) = U(\mathbf{t}_2, \mathbf{t}_1)U(\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_o). \quad (3.3)$$

Por outro lado, de (3.1) tem-se:

$$U(\mathbf{t}, \mathbf{t}) = 1. \quad (3.4)$$

Agora, vamos definir o operador $H(\mathbf{t})$ da seguinte maneira:

$$U(\mathbf{t} + \epsilon, \mathbf{t}) = 1 - \frac{i}{\hbar}\epsilon H(\mathbf{t}), \quad (\epsilon \ll 1). \quad (3.5)$$

Usando-se (3.3) em (3.5), virá:

$$U(\mathbf{t} + \epsilon, \mathbf{t}_o) = U(\mathbf{t} + \epsilon, \mathbf{t}) U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o). \quad (3.6)$$

Agora, usando-se (3.6), calculemos a equação diferencial satisfeita por $U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o)$:

$$\begin{aligned} \frac{dU(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o)}{dt} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{U(\mathbf{t} + \epsilon, \mathbf{t}_o) - U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o)}{\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{U(\mathbf{t} + \epsilon, \mathbf{t})U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o) - U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o)}{\epsilon} = \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{[U(\mathbf{t} + \epsilon, \mathbf{t}) - 1] U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o)}{\epsilon} = -\frac{i}{\hbar} H(\mathbf{t}) U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o), \end{aligned}$$

ou:

$$i\hbar \frac{dU(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o)}{dt} = H(\mathbf{t})U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o), \quad (3.7)$$

com a condição inicial de que $U(\mathbf{t}_o, \mathbf{t}_o) = 1$, conforme (3.4).

O operador $H(\mathbf{t})$ definido acima é característico do sistema físico que estamos considerando, e é análogo à função **Hamiltoniano** da Mecânica Clássica, razão pela qual, em Mecânica Quântica, ele é denominado de

operador Hamiltoniano.

Se H não depende explicitamente do tempo, a integração de (3.7) pode ser feita sem dificuldades, e seu resultado será dado por:

$$U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o) = e^{- (i/\hbar)H(\mathbf{t} - \mathbf{t}_o)}, \quad (3.8)$$

expressão essa que nos permite, sem restrição de generalidade, tomar $\mathbf{t}_o = 0$. Portanto, a equação (3.8)

poderá ser escrita da seguinte forma:

$$U(t) = e^{- (i/\hbar) Ht}. \quad (3.9)$$

Para obtermos a representação espectral discreta de $U(t)$ dado por (3.9), vamos considerar um conjunto ortonormado completo de estados estacionários $|\psi_n\rangle$ de H , isto é:

$$H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad (3.10a)$$

conjunto esse que satisfaz as seguintes condições:³²

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}, \quad (3.10b)$$

$$\sum_i |\langle \psi_i | \psi_n \rangle|^2 = 1. \quad (3.10c)$$

Usando-se as expressões (3.10 a,b,c) na equação (3.9), teremos:

$$\begin{aligned} U(t) &= \sum_m \sum_n |\psi_m\rangle \langle \psi_m| e^{- (i/\hbar) Ht} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \sum_m \sum_n |\psi_m\rangle \langle \psi_m| \psi_n\rangle e^{(i/\hbar)E_n t} \langle \psi_n| \\ &= \sum_m \sum_n \delta_{mn} e^{- (i/\hbar)E_n t} |\psi_m\rangle \langle \psi_n|, \end{aligned}$$

ou:

$$U(t) = \sum_n e^{- (i/\hbar)E_n t} |\psi_n\rangle \langle \psi_n|, \quad (3.11)$$

expressão essa que é a **representação espectral discreta de U**.

Agora, vamos definir o **propagador de Feynman** para o sistema físico considerado. Para isso, suponhamos que o mesmo seja descrito no espaço das configurações pelas coordenadas $\vec{q} \equiv (q_1, q_2, \dots, q_\ell)$, onde ℓ é o número de graus de liberdade. Se o sistema está no ponto \vec{q}_o e no instante $t_o = 0$, representado pelo estado $|\vec{q}_o\rangle$, a probabilidade de que esteja entre os estados $|\vec{q}\rangle$ e $|\vec{q} + d\vec{q}\rangle$ no instante t e, **por definição**,³³ dado por:

$$P(\vec{q}, \vec{q}_o; t) d\vec{q} = |\langle \vec{q} | U(t) | \vec{q}_o \rangle|^2 d\vec{q} \equiv |K(\vec{q}, \vec{q}_o; t)|^2 d\vec{q}, \quad (3.12)$$

onde:

$$K(\vec{q}, \vec{q}_o; t) \equiv \langle \vec{q} | U(t) | \vec{q}_o \rangle, \quad (3.13)$$

define o **propagador de Feynman** de $(\vec{q}_o, t_o) | t_o = 0$ a (\vec{q}, t) . Esse propagador representa uma **amplitude de probabilidade** para ir de um estado a outro.

Usando-se a notação de Dirac³⁴ para a função de onda no espaço das configurações, isto é:

$$\psi(\vec{q}) = \langle \vec{q} | \psi \rangle, \quad \psi^*(\vec{q}) = \langle \psi | \vec{q} \rangle, \quad (3.14a, b)$$

onde (*) indica o complexo conjugado, a equação (3.1) tomará a forma:

$$\psi(\vec{q}, t) = \langle \vec{q} | U(t, t_o) | \psi(t_o) \rangle, \quad (3.15)$$

Inserindo-se a relação de completeza dada pela equação (3.10 d) em (3.15), virá:

$$\psi(\vec{q}, t) = \int \langle \vec{q} | U(t, t_o) | \vec{q}_o \rangle \langle \vec{q}_o | \psi(t_o) \rangle d\vec{q}_o, \quad (3.16)$$

ou, usando-se as equações (3.13) e (3.14 a), a equação (3.16) tomará a forma:

$$\psi(\vec{q}, t) = \int K(\vec{q}, \vec{q}_o, t) \psi(\vec{q}_o) d\vec{q}_o. \quad (3.17)$$

A expressão (3.17) mostra que o **propagador de Feynman K** é, também, uma **função de Green dependente do tempo**.

Por fim, para obtermos a **representação espectral de \mathbf{K}** bastará inserir a equação (3.11) em (3.13). Desse modo, teremos:

$$K(\vec{q}, \vec{q}_o; t) = \langle \vec{q} | \sum_n e^{- (i/\hbar) E_n t} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \vec{q}_o \rangle,$$

ou, usando-se as equações (3.14 a,b), virá:

$$K(\vec{q}, \vec{q}_o; t) = \sum_n \psi_n(\vec{q}) \psi_n^*(\vec{q}_o) e^{- (i/\hbar) E_n t}. \quad (3.18)$$

III.1.1 Propagador da Partícula Livre

Nesse caso, é mais simples resolver esse problema no

Para a partícula livre, o Hamiltoniano é dado por: espaço dos momentos ($|\vec{p}\rangle$), no qual, se tem:

$$H_o = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \quad \vec{p} = -i \hbar \nabla. \quad (3.19a, b)$$

$$\int |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| d\vec{p} = 1, \quad \int |\vec{p}_o\rangle \langle \vec{p}_o| d\vec{p}_o = 1. \quad (3.20a, b)$$

Inserindo-se as equações (3.20 a,b) em (3.13), resultará em:

$$K_o(\vec{q}, \vec{q}_o; t) = \int \int \langle \vec{q} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | U_o(t) | \vec{p}_o \rangle \langle \vec{p}_o | \vec{q}_o \rangle d\vec{p} d\vec{p}_o. \quad (3.21)$$

No caso da partícula livre, tem-se:³⁵

$$\vec{p} = \vec{p}_o, \quad \vec{p}^2 | \vec{p} \rangle = p^2 | \vec{p} \rangle, \quad \langle \vec{p} | \vec{p}_o \rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}_o), \quad (3.22a, b, c)$$

Para efetuarmos a integral indicada em (3.21), calculemos $\langle \vec{p} | U_o(t) | \vec{p}_o \rangle$. Para isso, usemos as expressões (3.9) e (3.22 a,b,c). Desse modo, teremos:

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} | U_o(t) | \vec{p}_o \rangle &= \langle \vec{p} | e^{- (i/\hbar) H_o t} | \vec{p}_o \rangle = \\ \langle \vec{p} | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{\vec{p}^2}{2m} t\right) | \vec{p}_o \rangle &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t\right) \langle \vec{p} | \vec{p}_o \rangle = p \left(-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t\right) \delta(\vec{p} - \vec{p}_o). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Por outro lado, sabemos que:³⁶

$$\langle \vec{q} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{\ell}{2}}} e^{(i/\hbar) \vec{p} \cdot \vec{q}}, \quad \langle \vec{p}_o | \vec{q}_o \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{\ell}{2}}} e^{(i/\hbar) \vec{p}_o \cdot \vec{q}_o}, \quad (3.24a, b)$$

onde \vec{q} representa a coordenada cartesiana da partícula, e ℓ a dimensão do espaço.

Substituindo-se as equações (3.23) e (3.24 a,b) em (3.21), virá:

$$K_o(\vec{q}, \vec{q}_o; t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^\ell} \int e^{- (i/\hbar) [\frac{p^2}{2m} t - \vec{p} \cdot (\vec{q} - \vec{q}_o)]} d\vec{p}. \quad (3.25)$$

Usando-se a seguinte integral:³⁷

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(a x^2 + b x)} dx = \sqrt{\frac{i\pi}{a}} e^{-i \frac{b^2}{4a}}, \quad (3.26)$$

na equação (3.25), obteremos o procurado **propagador de Feynman da partícula livre**:

$$K_o(\vec{q}, \vec{q}_o; t) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t}\right)^{\frac{\ell}{2}} e^{i[(im/2\hbar t) (\vec{q} - \vec{q}_o)^2]}. \quad (3.27)$$

Usando-se a expressão:³⁸

$$\delta(\vec{q} - \vec{q}_o) = \frac{1}{\pi^{\frac{\ell}{2}}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{\epsilon^{\frac{\ell}{2}}} e^{[-\frac{(\vec{q} - \vec{q}_o)^2}{\epsilon}]} \right\}, \quad (3.28)$$

é fácil ver que:

$$\lim_{t \rightarrow 0} K_o(\vec{q}, \vec{q}_o; t) \rightarrow \delta(\vec{q} - \vec{q}_o). \quad (3.29)$$

III.1.2 Propagador de um Sistema Quadrático Dependente do Tempo

Neste item, vamos calcular o propagador para um sistema quadrático dependente do tempo, em função do **propagador da partícula livre**, resolvendo diretamente a equação de Schrödinger correspondente, usando, para isso, uma adequada transformação espaço-

temporal.

Comecemos escrevendo o Lagrangiano para o nosso sistema, da seguinte forma:³⁹

$$L = \frac{1}{2} [a(t) \dot{q}^2 - b(t) q^2] + (t) q. \quad (3.30)$$

Desse modo, a equação de Schrödinger correspondente ficará (tomando-se $\hbar = 1$):

$$i \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = - \frac{1}{2a(t)} \frac{\partial^2 \psi(q, t)}{\partial q^2} + [\frac{1}{2} b(t) q^2 - c(t) q] \psi(q, t). \quad (3.31)$$

Agora, vamos usar a seguinte transformação espaço-temporal:⁴⁰

$$q = s(\tau) \bar{q} + p(\tau), \quad (3.32a)$$

onde a função τ é dada por:

$$\tau = \int^t \mu(t') dt', \quad \frac{d\tau}{dt} = \mu(t). \quad (3.32b, c)$$

Considerando-se o **ansatz**:⁴¹

$$\phi(\bar{q}, \tau) = e^{i f(\bar{q}, \tau)} \chi(\bar{q}, \tau), \quad (3.33)$$

em termos das novas variáveis \bar{q} e τ , a equação (3.31), tomará a seguinte forma:⁴²

$$[i \mu \frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{1}{2as^2} \frac{\partial^2}{\partial \bar{q}^2}] \chi - i \frac{\partial \chi}{\partial \bar{q}} [\mu \frac{p'}{s} + \bar{q} \mu \frac{s'}{s} - \frac{1}{as^2} \frac{\partial f}{\partial \bar{q}}] + \{ \frac{1}{2as^2} [i \frac{\partial^2 f}{\partial \bar{q}^2} - (\frac{\partial f}{\partial \bar{q}})^2] + \mu \frac{p'}{s} \frac{\partial f}{\partial \bar{q}} + \bar{q} \mu \frac{s'}{s} \frac{\partial f}{\partial \bar{q}} - \mu \frac{\partial f}{\partial \tau} - \frac{1}{2} b s^2 \bar{q}^2 - b s p \bar{q} + c s \bar{q} + c p \} \chi = 0. \quad (3.34)$$

Escolhendo-se adequadamente a função **f**, e impondo-se condições sobre as funções **s**, **p** e μ , isto é:⁴³

$$f = \frac{1}{2} a s \dot{s} \bar{q}^2 + a s \dot{p} \bar{q} + i \ln \sqrt{s} + \frac{1}{2} a p \dot{p} + \frac{1}{2} \int^t c(t') p(t') dt', \quad (3.35)$$

$$\ddot{s} + \frac{\dot{a}}{a} \dot{s} + \frac{b}{a} s = 0, \quad (3.36)$$

$$\ddot{p} + \frac{\dot{a}}{a} \dot{p} + \frac{b}{a} p = \frac{c}{a}, \quad (3.37)$$

e

$$a \mu s^2 = M_o \quad (M_o = \text{constante}) \rightarrow 2 \frac{\dot{s}}{s} + \frac{\dot{a}}{a} + \frac{\dot{\mu}}{\mu} = 0, \quad (3.38a, b)$$

a equação (3.31) transformar-se-á na equação de Schrödinger para a partícula livre:

$$\frac{1}{2 M_o} \frac{\partial^2 \chi(\bar{q}, \tau)}{\partial \bar{q}^2} + i \frac{\partial \chi(\bar{q}, \tau)}{\partial \tau} = 0, \quad (3.39)$$

Portanto, a solução dessa equação será dada pela equação (3.17):

$$\chi(\bar{q}, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} K_{livre}(\bar{q}_f, \bar{q}_o; \tau, \tau_o) \chi(\bar{q}_o, \tau_o) d\bar{q}_o, \quad (3.40)$$

onde $K_{livre}(\bar{q}_f, \bar{q}_o; \tau, \tau_o)$ é dado por (3.27):

$$K_{livre}(\bar{q}_f, \bar{q}_o; \tau, \tau_o) = \left[\frac{M_o}{2 \pi i \hbar (\tau - \tau_o)} \right]^{\frac{1}{2}} e^{i[(i M_o/2\hbar) \frac{(\bar{q}_f - \bar{q}_o)^2}{(\tau - \tau_o)}]}, \quad (3.41)$$

com \hbar trazido de volta.

Usando-se esses resultados, o propagador será dado por:⁴⁴

$$K(q_f, q_o; t_f, t_o) = e^{[i \int_{t_o}^{t_f} (\bar{q}_f, \tau)]} K_{livre}(\bar{q}_f, \bar{q}_o; \tau, \tau_o) e^{[-i \int_{t_o}^{t_f} (\bar{q}_o, \tau_o)]}, \quad (3.42)$$

onde (*) significa complexo conjugado.

Por fim, substituindo-se as equações (3.35) e (4.41) em (3.42), obteremos o propagador de Feynman procurado:

$$K(q_f, q_o; t_f, t_o) = \left[\frac{M_o}{2\pi i \hbar s_f s_o (\tau - \tau_o)} \right]^{1/2} \times \exp \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} (a_f s_f \dot{s}_f \bar{q}_f^2 - a_o s_o \dot{s}_o \bar{q}_o^2) + (a_f s_f \dot{p}_f \bar{q}_f - a_o s_o \dot{p}_o \bar{q}_o) + \frac{1}{2} (a_f p_f \dot{p}_f - a_o p_o \dot{p}_o) \right) \right] \times e^{\{(i/\hbar) [\frac{1}{2} \int_{t_o}^{t_f} c(t) p(t) dt + \frac{M_o}{2(\tau - \tau_o)} (\bar{q}_f - \bar{q}_o)^2]\}}, \quad (3.43)$$

onde:

$$x_y \equiv x(t_y); \quad \dot{x}_y \equiv \dot{x}(t_y), \quad (x = \mathbf{a} \text{ ou } \mathbf{s} \text{ ou } \mathbf{p}; \quad y = \mathbf{f} \text{ ou } \mathbf{o}; \quad \dot{x} = \frac{dx}{dt}).$$

A equação (3.43) engloba todos os casos especiais tratados na literatura, casos esses estudados por intermédio da **técnica da integral de caminho de Feynman** ou através da **representação hidrodinâmica da Mecânica Quântica**.⁴⁵

IV. Pacote de onda de Schrödinger

IV.1 Pacote de onda dispersivo e não-acelerado

Neste item, vamos estudar a evolução temporal do **pacote de onda livre** unidimensional $|\psi(x, t)|^2$, obtido através da solução da equação de Schrödinger.

Para o caso unidimensional que estamos considerando, o Hamiltoniano vale:

$$H_o = \frac{\vec{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad (4.1)$$

e a equação de Schrödinger correspondente, terá o seguinte aspecto:

$$i \hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2}. \quad (4.2)$$

A solução dessa equação é dada pela equação (3.17) que, adaptada para o caso unidimensional considerado, tomará a forma:

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x, x'; t) \psi(x', 0) dx'. \quad (4.3)$$

A expressão (4.3) mostra que para obtermos $\psi(x, t)$ precisamos conhecer o propagador de Feynman

$K(x, x'; t)$. Para obtê-lo, vamos usar a equação (3.27) na versão unidimensional, ou seja:

$$K_o(x, x'; t) = \left(\frac{m}{2\pi \hbar t} \right)^{1/2} e^{[-(m/2\hbar t) (x - x')^2]}. \quad (4.4)$$

De posse das equações (4.3) e (4.4), podemos estudar o movimento de um **pacote de onda livre** em uma dimensão. Inicialmente, consideremos que o sistema físico está representado pelo **pacote de onda de incerteza mínimo**.⁴⁶

$$\psi(x, 0) = [2\pi\sigma^2]^{-1/4} e^{[-\frac{(x-a)^2}{4\sigma^2}]}, \quad (4.5a)$$

$$|\psi(x, 0)|^2 = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{[-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}]}, \quad (4.5b)$$

onde $\sigma \equiv (\Delta x)_o$ é a largura inicial do **pacote gaussiano** considerado.

Levando-se as equações (4.4) e (4.5) em (4.3), demonstra-se que:⁴⁷

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sigma(t)\sqrt{2\pi}} e^{[-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2(t)}]}, \quad (4.6a)$$

onde:

$$\sigma(t) = \left(\sigma^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 \sigma^2} \right)^{1/2}. \quad (4.6b)$$

A equação (4.6a) é da mesma forma que a equação (4.5b), exceto que $\sigma^2 \equiv (\Delta x)_o^2$ é substituído por $\sigma^2(t) \equiv (\Delta x)_t^2$, isto é:

$$(\Delta x)_t^2 = (\Delta x)_o^2 + \frac{(\Delta p)_o^2 t^2}{m^2}. \quad (4.7)$$

A equação (4.7) mostra que o centro do pacote permanece em $x = 0$ enquanto a largura do pacote aumenta com o tempo t , desde o passado até o futuro, isto é, o pacote de onda inicial dispersa sem, contudo, acelerar-se.

IV.2 Pacote de onda acelerado e não-dispersivo

No item anterior, vimos que uma função de onda dispersiva e evoluindo uniformemente no tempo, parecia ser a única solução da equação de Schrödinger para a

$$\psi(x, t) = Ai\left[\frac{B^{2/3}}{\hbar} \left(x - \frac{B^3 t^2}{4m^2}\right)\right] e^{i \left[\frac{B^3 t}{2m\hbar} \left(x - \frac{B^3 t^2}{4m^2}\right) \right]} \quad (4.9)$$

A análise da equação (4.9) mostra um resultado aparentemente surpreendente: 1) o pacote de onda airyano não é dispersivo; 2) acelera (com aceleração $a = \frac{B^3}{2m^2}$) mesmo sem força atuando. Berry e Balazs explicaram esse aspecto contraditório do **Teorema de Ehrenfest**⁵⁰ (segundo o qual o centro de gravidade de um pacote no espaço livre move-se com velocidade constante), dizendo que o pacote de Airy não tem um centro de gravidade definido, porque a função de Airy não é de quadrado integrável, de modo que ela não pode representar a densidade de probabilidade para uma partícula isolada. Ao invés disso, ela corresponde a um número infinito de partículas, do mesmo modo como acontece com a onda plana e outras funções de onda na teoria do espalhamento.

$$|\psi(x, t)|^2 = Ai^2 \left\{ \frac{B}{\hbar^2} \left[x - \frac{B^3 t^2}{4m^2} - \frac{1}{m} \int_0^t F(\tau) (t - \tau) d\tau \right] \right\} \quad (4.13)$$

Examinando-se o pacote de Airy dado pela equação (4.13), verifica-se que o mesmo é ainda não-dispersivo, porém continua acelerado. No entanto, se fizermos $F(t) = -\frac{B^3}{2m}$, observa-se que essa força é suficiente para evitar a tendência do pacote a se acelerar, porém, sua natureza não-dispersiva permanece. Esses resultados foram re-obtidos e re-interpretados em uma variedade de contextos por outros autores.^{51,52}

IV.3 Pacote de onda acelerado e dispersivo

No item anterior, vimos que a evolução de um pa-

partícula livre. No entanto, M. V. Berry e N. L. Balazs descobriram, em 1979,⁴⁸ que ao invés de se considerar um pacote de onda inicial tipo **gaussiano** (equação (4.5a)), for considerado um **pacote de onda airyano**, isto é:

$$\psi(x, 0) = Ai\left(\frac{B x}{\hbar^2}\right), \quad (4.8)$$

onde B é uma constante e Ai denota a função de Airy,⁴⁹ a solução da equação de Schrödinger para a partícula livre (equação (4.2)) é dada por:

Ainda nesse trabalho, Berry e Balazs examinaram o caso em que o pacote de Airy se move em um potencial linear do tipo:

$$V = -F(t)x. \quad (4.10)$$

Neste caso, a equação de Schrödinger dependente do tempo será dada por:

$$i \hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - F(t)x \psi(x, t), \quad (4.11)$$

e, com auxílio da transformação:

$$x' = x - \frac{1}{m} \int_0^t F(\tau) (t - \tau) d\tau, \quad (4.12)$$

Berry e Balazs encontraram a seguinte solução para o pacote de onda correspondente a equação (4.11):

cote de ondas airyano, no espaço livre, se acelera uniformemente, sem, contudo, dispersar. Por outro lado, quando esse pacote evolui numa região de potencial linear, a força correspondente a esse potencial é capaz de anular essa aceleração, porém, mantendo o caráter não-dispersivo do mesmo. Neste item, vamos mostrar que mesmo um pacote airyano perde seu caráter acelerado e não-dispersivo quando evolui em um potencial quadrático e dependente do tempo.

Consideremos a seguinte equação de Schrödinger de-

pendente do tempo:

$$i \hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \psi(x, t), \quad (4.14)$$

com $g_2(t)$ e $g_1(t)$ consideradas como funções arbitrárias.

onde:

$$V(x, t) = g_2(t)x^2 + g_1(t)x, \quad (4.15)$$

Para resolvermos a equação (4.15), vamos usar as seguintes transformações:⁵³

$$\psi(x, t) = \beta(t) e^{i \phi(t)} \psi_1(x', t'), \quad x' = \frac{x}{\gamma(t)} + \alpha(t), \quad t' = \eta(t). \quad (4.16a, b, c)$$

Substituindo-se as equações (4.16 a,b,c) na equação (4.15), considerando-se ainda que esta equação deve ser invariante sob àquelas equações, e impondo-se condições sobre as funções arbitrárias $\gamma(t)$ e $\alpha(t)$, teremos:⁵⁴

$$\phi(x, t) = \frac{m}{\hbar} \left[\frac{\dot{\gamma}}{2\gamma} x^2 - \dot{\alpha} \gamma x + f(t) \right], \quad (4.17)$$

$$\dot{\eta} \gamma^2 = 1, \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}, \quad (4.18a, b)$$

$$\ddot{\gamma} + \frac{2g_2}{m} \gamma = 0, \quad \ddot{\alpha} + \frac{2\dot{\alpha}\dot{\gamma}}{\gamma} - \frac{g_1}{m\gamma} = 0, \quad (4.19a, b)$$

$$i \hbar \frac{\partial \psi_1(x', t')}{\partial t'} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_1(x', t')}{\partial x'^2} + F(t') \psi_1(x', t'), \quad (4.20)$$

onde:

$$F = \frac{m}{2} \gamma^4 \dot{\alpha}^2 + m \gamma^2 \dot{f}. \quad (4.21)$$

Realizando-se a mudança de fase indicada abaixo:

$$\psi_1(x', t') = \psi_2(x', t') e^{[-(i/\hbar) \int_0^{t'} F(t'') dt'']}, \quad (4.22)$$

a equação (4.20) tomará a seguinte forma:

$$i \hbar \frac{\partial \psi_2(x', t')}{\partial t'} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_2(x', t')}{\partial x'^2} \quad (4.23)$$

A equação (4.23) acima representa a equação de Schrödinger para a partícula livre. Assim, usando-se a solução tipo pacote de Airy para essa equação, e considerando-se as equações (4.16 a,b,c), (4.17), (4.18 a,b), (4.19 a,b), (4.21) e (4.22), o pacote de onda correspondente da equação de Schrödinger representada pela equação (4.14), será dado por:⁵⁵

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\gamma} Ai^2 \left\{ \frac{B}{\hbar^{\frac{2}{3}}} \left[\frac{x}{\gamma(t)} - \frac{B^3 t^2}{4 m^2} \left(\int_0^t \frac{d\tau}{\gamma^2(t)} \right)^2 + \int_0^t \frac{d\tau}{\gamma^2(\tau)} \int_0^\tau \frac{g_1(\tau')}{m} \gamma(\tau') d\tau' \right] \right\}. \quad (4.24)$$

correspondendo ao potencial dependente do tempo:

$$V(x, t) = - \frac{m \ddot{\gamma}(t)}{2\gamma(t)} x^2 + g_1(t) x. \quad (4.25)$$

Observe-se que a equação (4.24) representa a solução da equação de Schrödinger para potenciais quadráticos dependentes do tempo em termos do pacote de Airy. O exame dessa equação mostra que esse pacote pode acelerar-se, assim como pode esticar-se ou

comprimir-se no tempo. Observe-se, ainda, que essa equação não pode ser obtida pelos métodos de transformação usados nos trabalhos mencionados nas notas (48), (51) e (52).

Por fim, a equação (4.24) nos permite estudar dois casos particulares:

Caso 1: $\gamma = 1$ e $g_1 = \frac{B^3}{m}$.

Neste caso, obtem-se o pacote não-acelerado e não-

dispersivo descoberto por Barry e Balazs, isto é:

$$|\psi(x, t)|^2 = Ai^2 \left[\frac{B}{\hbar^{\frac{2}{3}}} x \right]. \quad (4.26)$$

Caso 2: $g_1(t) = \frac{B^3}{2m\gamma^3(t)}$.

Neste caso, integrando-se a equação (4.24), obtem-se.⁵⁶

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\gamma(t)} Ai^2 \left[\frac{B}{\hbar^{\frac{2}{3}}} \frac{x}{\gamma(t)} \right]. \quad (4.28)$$

que representa um pacote de Airy estacionário, porém dispersivo.

Referências e Notas Bibliográficas

1. Como texto introdutório de Mecânica Quântica, o leitor poderá consultar, por exemplo: LANDAU, L. y LIFSHITZ, E. 1974. **Curso Abreviado de Física Teórica: Mecânica Quântica**. Editorial Mir; MERZBACHER, E. 1961. **Quantum Mechanics**. John Wiley and Sons, Inc.; SCHIFF, L. I. 1955. **Quantum Mechanics**. McGraw-Hill Book Company Inc.

2. MERZBACHER, op. cit.
 3. DIRAC, P. A. M. 1962. **The Principles of Quantum Mechanics**. Oxford Press.
 4. O produto escalar entre funções no **espaço de Hilbert** é definido por (cf. MERZBACHER, op. cit.):

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha^*(x) \beta(x) dx,$$

onde (*) significa complexo conjugado.

5. Geralmente, o Hamiltoniano de um sistema físico é dado por: $H = H_o + V$, onde H_o descreve esse sistema não-perturbado e V é o potencial perturbativo que pode depender (ou não) explicitamente do tempo. Os casos especiais referidos relacionam-se aos potenciais V não dependentes do tempo como os que ocorrem, por exemplo, no átomo de hidrogênio, no oscilador harmônico simples e no espalhamento de partículas. Para o estudo desses casos, vejam-se os textos indicados na nota (1).

6. Esse método foi proposto por Dirac, em 1926 (*Proc. Roy. Soc.* **A112**: 661).
 7. A partir de agora, vamos representar as grandezas envolvidas nas equações como apenas dependentes do tempo, estando implícito a dependência na posição \vec{r} . Por exemplo: $H(\vec{r}, t) \equiv H(t)$.
 8. LANDAU y LIFSHITZ, op. cit.; MERZBACHER, op. cit.; SCHIFF, op. cit.
 9. Para outros exemplos sobre sistemas de dois níveis, veja-se: FEYNMAN, R. P., LEIGHTON, R. B. and SANDS, M. 1966. **The Feynman: Lectures on Physics**, Volume III. Addison-Wesley Publishing Company Inc.
 10. A inversão de N por movimento vibracional ocorre por **efeito tunel**, uma vez que como a frequência (ν) de vibração de N situa-se na região de microondas ($\simeq 0.8cm^{-1}$, unidade em que a velocidade da luz (c) é considerada unitária, pois $c = \lambda \nu$, sendo λ o comprimento de onda), ela é muito menor do que a barreira de potencial existente entre os poços de potenciais em que se situam os N em relação ao plano dos H: acima ou abaixo, se esse plano for horizontal, ou à direita ou à esquerda, se esse plano for vertical. Esse potencial é conhecido como **poço duplo de potencial**. Para maiores detalhes sobre a amônia, veja-se: TOWNES, C. H. and SCHAWLOW, A. L. 1955. **Microwave Spectroscopy**. McGraw-Hill Book Company Inc.
 11. BLEANEY, B. and PENROSE, R. P. 1947. *Proc. Roy. Soc.* **A189**: 358.
 12. Para o estudo desses modelos, veja-se: TOWNES and SCHAWLOW, op. cit. e as referências nele indicadas.
 13. LEGAN, R. L., ROBERTS, J. A., RINEHART, E. A. and LIN, C. C. 1965. *J. Chem. Phys.* **43**: 4337.
 14. CATTANI, M. and YAMAMOTO, Y. 1982. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **27**: 563.
 15. CATTANI, M. 1985. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **34**: 453; — 1989. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **42**: 83.

16. ANDERSON, P. W. 1949. *Phys. Rev.* **76**: 647.
17. ANDERSON, op. cit.
18. TSAO, C. J. and CURNUTTE, B. 1962. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2**: 41.
19. CATTANI, M. 1968. *PhD Thesis*, USP; — 1971. *An. Acad. Bras. Ciênc.* **43**: 51.
20. FROST, B. S. 1976. *J. Phys.* **B9**: 1001.
21. BASSALO, J. M. F. e CATTANI, M. 1995. *Rev. Bras. Ens. Fís.* **17**: 224; — 1995. *ContactoS* **10**: 20.
22. MASON, S. F. 1982. **Molecular Optical and the Chiral Discriminations**, Cambridge University Press.
23. CLAVERIE, P. and JONA-LASINIO, G. 1986. *Phys. Rev.* **A33**: 2245.
24. CATTANI, M. 1991. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **46**: 507; — 1993. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **49**: 325.
25. MASON, op. cit.
26. HARRIS, R. A. and STODOLSKY, L. 1978. *Phys. Lett.* **B78**: 313; — 1981. *J. Chem. Phys.* **74**: 2145; — 1982. *Phys. Lett.* **B116**: 464.
27. CATTANI (1993), op. cit.
28. Essa frequência deve-se à oscilação da molécula entre os estados $| E \rangle$ e $| D \rangle$, e o tempo dessa oscilação $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$ pode ser estimado em termos da taxa de tunelamento através da barreira $V_o(x)$ (HARRIS and STODOLSKY (1978), op. cit.). Levando-se em conta o “range” dos parâmetros moleculares (MASON, op. cit.), vemos que τ pode ser da ordem de segundos, minutos, horas, anos ou até bilhões de anos. Para a alanina, por exemplo, $\tau \sim 10^9$ anos (HUND, F. 1927. *Zs. Phys.* **43**: 805).
29. CATTANI, M. and BASSALO, J. M. F. 1997. Submetido à publicação no *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*.
30. MERZBACHER, op. cit.
31. MERZBACHER, op. cit.
32. Quando o conjunto ortonormado depende de uma variável contínua, essas expressões tomam a forma (MERZBACHER, op. cit.):

$$\langle \vec{q} | \vec{q}_o \rangle = \delta(\vec{q} - \vec{q}_o), \quad (3.10c)$$

$$\int |\vec{q}\rangle \langle \vec{q}| d\vec{q} = 1, \quad \int |\vec{q}_o\rangle \langle \vec{q}_o| d\vec{q}_o = 1. \quad (3.10d)$$
33. HOLSTEIN, B. R. 1992. **Topics in Advanced Quantum Mechanics**. Addison-Wesley Publishing Company; NUSSENZVEIG, H. M. 1981. **Integrais de Trajetória**. *Anais da Escola de Verão Jorge André Swieca*, Volume 1: 127.
34. DIRAC (1962), op. cit.
35. GUTZWILLER, M. C., INOMATA, A., KLAUDER, J. R. and STREIT, L. (Editors) 1986. **Path Integrals from meV to MeV**. World Scientific Publishing Company.
36. KURSUNOĞLU, B. 1962. **Modern Quantum Theory**. W. H. Freeman and Company; HOLSTEIN, op. cit.; NUSSENZVEIG, op. cit.
37. HOLSTEIN, op. cit.; NUSSENZVEIG, op. cit.
38. MERZBACHER, op. cit.
39. KHANDEKAR, D. C. and LAWANDE, S. V. 1986. *Phys. Rep.* **137**: 116.
40. RAY, J. R. and REID, J. L. 1981. *J. Math. Phys.* **22**: 91.
41. FARINA DE SOUZA, C. and DUTRA, A. S. 1987. *Phys. Lett.* **A123**: 297.
42. BASSALO, J. M. F. 1995. *Il N. Cim.* **B110**: 23; — 1996. *Il N. Cim.* **B111**: 793.
43. BASSALO (1995, 1996), op. cit.
44. FARINA DE SOUZA and DUTRA, op. cit.
45. BASSALO, J. M. F. e ALENCAR, P. T. S. 1993. *Rev. Bras. Ens. Fís.* **15**: 28; BASSALO (1995, 1996), op. cit.
46. HOLSTEIN, op. cit.; MERZBACHER, op. cit.; SCHIFF, op. cit.

47. HOLSTEIN, op. cit.; MERZBACHER, op. cit.; SCHIFF, op. cit.
48. BERRY, M. V. and BALAZS, N. L. 1979. *Am. J. Phys.* **47**: 264.
49. ABRAMOWITZ, M. and STEGUN, I. A. 1968. **Handbook of Mathematical Functions**. Dover Publications Inc.
50. EHRENFEST, P. 1927. *Zeits. für Phys.* **45**: 455.
51. GREENBERGER, D. M. 1980. *Am. J. Phys.* **48** : 256.
52. BESIERIS, I. M., SHAARAWI, A. M. and ZIOLKOWSKI, R. W. 1994. *Am. J. Phys.* **62**: 519.
53. RAY, J. R. 1982. *Phys. Rev.* **A26**: 729; — 1983. *Phys. Rev.* **A28**: 2603.
54. NASSAR, A. B., BASSALO, J. M. F. and ALENCAR, P. T. S. 1995. *Am. J. Phys.* **63**: 849.
55. NASSAR, BASSALO and ALENCAR (1995), op. cit.
56. NASSAR, BASSALO and ALENCAR (1995), op. cit.