

Notas de aula de Mecânica Quântica I

Marina Nielsen¹



Email address: mnielsen@if.usp.br (Marina Nielsen)

Contents

1	Introdução	4
2	Aula 1: Revisão	6
3	Aula 2: Formalismo	11
3.1	A notação de Dirac	11
3.2	Valores Esperados	12
3.3	Demonstração formal da Desigualdade de Schwarz	13
4	Aula 3: Formalismo	14
4.1	Operadores Hermitianos	14
4.2	Operadores Hermitianos de Espectro Discreto	14
4.3	Representação matricial dos Operadores	15
5	Aula 4: Formalismo	17
5.1	Autovalores e autovetores dos Operadores Matriciais	17
5.2	Medidas e observáveis	19
5.3	Medidas sequenciais	20
6	Aula 5: Formalismo	22
6.1	Relações de Incerteza	22
6.2	Princípio da incerteza energia-tempo	25
7	Exercício 9) da lista 2	27
8	Aula 6: Formalismo	29
8.1	Princípio da incerteza energia-tempo	29
8.2	Operadores hermitianos com espectro contínuo	29
8.3	Espaço de momento	31
9	Aula 7: Exemplos de sistemas quânticos em uma dimensão	33
9.1	O potencial delta de Dirac	33
10	Aula 8: O oscilador harmônico	37
10.1	Método algébrico	37
10.2	Autofunções do oscilador harmônico	39
11	Aula 9: O oscilador harmônico	41
11.1	Operadores de levantamento e abaixamento	41
11.2	Método analítico	43
12	Aula 10: Oscilador Harmônico: método analítico	45
12.1	Mecânica quântica em três dimensões	47
12.1.1	Oscilador harmônico em três dimensões	48
13	Exercício 13) da lista 3	50
14	Aula 11: Mecânica quântica em três dimensões	52
14.1	O poço quadrado infinito em três dimensões	52
14.2	Coordenadas esféricas	53
14.3	Momento angular	53
14.3.1	Autofunções do momento angular: método algébrico	54

15 Exercício 4) da lista 4	55
16 Aula 12: Momento angular: método algébrico	57
16.1 Autofunções do momento angular	60
17 Aula 13: Autofunções do momento angular	62
17.1 O operador L^2	63
18 Aula 14: Autofunções de L^2: método analítico	65
18.1 Polinômios de Legendre	65
18.2 Polinômios associados de Legendre	67
19 Aula 15: Autofunções de L^2	69
19.1 A equação radial para potenciais centrais	71
19.2 Partícula livre	73
20 Aula 16: O átomo de hidrogênio	75
21 Aula 17: O átomo de hidrogênio	79
21.1 Os polinômios de Laguerre	79
21.2 O espectro do hidrogênio	80
22 Aula 18: Spin	83
22.1 Spin 1/2	84
23 Aula 19	87
23.1 Elétron em um campo magnético	87
23.2 Sistema de duas partículas de spin 1/2	90
24 Aula 20: Partículas idênticas	93
24.1 Sistema de duas partículas	93
24.2 Bósons e férmions	93
24.3 O centro de massa	96
25 Aula 21: Átomos	98
25.1 Átomo de Hélio	98
25.2 Teoria de perturbação: caso não degenerado	100
26 Aula 22: Teoria de perturbação: caso não degenerado	102
26.1 Teoria de perturbação em primeira ordem	102

1. Introdução

Estas notas foram elaboradas para a disciplina de Mecânica Quântica I do Instituto de Física da USP, baseadas no programa da disciplina:

- Estrutura Geral da Mecânica Quântica;
- Método dos operadores e sistemas de 2 níveis. Aplicação ao oscilador harmônico;
- A equação de Schroedinger em 3 dimensões;
- Campo central. Momento Angular. Átomo do Hidrogênio;
- Spin. Partículas idênticas. Princípio de Pauli;
- Teoria de Perturbação em primeira ordem independente do tempo e suas aplicações.

Como os alunos que fazem esta disciplina já fizeram Física Quântica, não há necessidade de se introduzir aqui os fatos que levaram Schrödinger a propor a sua equação, que culminou com o desenvolvimento de uma nova área para a física da época, chamada de Mecânica Quântica. Na verdade não é tarefa trivial construir a equação de Schrödinger, e podemos encontrar na literatura diversas formas de se chegar a ela, todas com alguma dose de arbitrariedade. Entretanto é interessante ver como o próprio Schrödinger chegou nessa equação. Isso pode ser encontrado no trabalho original: **An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules** publicado na Physical Review 28 (1926) 1049. Nesse trabalho, com 22 páginas, a equação de Schrödinger, que ele chama de equação de onda, é apresentada na Eq. (16) na página 9. Ele aplica essa equação ao estudo de dois problemas:

1) o átomo de hidrogênio, onde ele consegue reproduzir a equação de Bohr para a energia dos níveis estacionários;
2) o oscilador harmônico, para o qual ele mostra que os níveis de energia são dados por $(n + \frac{1}{2})h\nu$, ao invés de $n h\nu$ como proposto por Plank.

Nesse trabalho ele justifica que não tratou o problema relativisticamente porque, segundo suas palavras, **a teoria relativística do átomo de hidrogênio é aparentemente incompleta; os resultados estão em grave contradição com o experimento já que na fórmula de Sommerfeld os chamados números quânticos azimutais são semi-inteiros ao invés de inteiros.** Ele menciona que essa deficiência deve estar conectada com a teoria do “spining electron” de Uhlenbeck-Goudsmit. Nessa época o spin do elétron não havia ainda sido descoberto.

Vamos agora reproduzir de uma forma simplificada como Schrödinger chegou na sua equação. Todo trabalho está fundamentado matematicamente usando a mecânica Hamiltoniana e a minimização da ação. Entretanto, algumas suposições são necessárias e são elas, no fim, que acabam levando à equação de Schrödinger. Na minha forma simplificada de ver podemos partir de

$$E = \frac{p^2}{2m} + V \Rightarrow p = \sqrt{2m(E - V)}. \quad (1)$$

Até aqui tudo bem, agora Schrödinger faz uma super discussão e considera superfícies geométricas onde a ação pode ser constante e chega finalmente na velocidade, u , dessas superfícies. Podemos chegar no mesmo resultado usando a relação partícula-onda de de Broglie. Para uma onda de velocidade u e energia $E = h\nu$ temos que

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = u \frac{h}{E} = \frac{h}{p} \Rightarrow u = \frac{E}{p},$$

e usando p na Eq. (1) obtemos

$$u = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V)}}, \quad (2)$$

que é a Eq. (6) no trabalho de Schrödinger. Veja que essa não é a velocidade, v , de uma partícula com energia $E = mv^2/2 + V$, que é dada por $v = \sqrt{2(E - V)}/m$. Schrödinger argumenta que enquanto v é a velocidade de grupo de uma onda, u é a velocidade de fase.

Consideremos agora a equação de onda para essa partícula-onda de velocidade u :

$$\nabla^2\psi - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0, \quad (3)$$

cuja solução depende do tempo apenas através do fator

$$e^{\pm i\omega t} = e^{\pm i2\pi\nu t} \stackrel{E=h\nu}{=} e^{\pm i2\pi Et/h} = e^{\pm iEt/\hbar} \Rightarrow \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = -\frac{E^2}{\hbar^2}\psi.$$

Usando isso e o resultado em (2) na Eq. (3) temos

$$\nabla^2\psi - \frac{2m(E - V)}{E^2} \left(-\frac{E^2}{\hbar^2} \right) \psi = 0,$$

ou seja, chegamos à **Equação de Schrödinger**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi + V\psi = E\psi. \quad (4)$$

Como essa equação foi obtida supondo-se que ψ dependa do tempo através do fator

$$e^{\pm iEt/\hbar} \Rightarrow \frac{\partial\psi}{\partial t} = \pm i\frac{E}{\hbar}\psi.$$

Schrödinger discute que essa ambiguidade no sinal não apresenta dificuldade uma vez que o significado físico da função de onda está em $\psi\psi^* = |\psi|^2$. Portanto qualquer um dos sinais é tão bom quanto o outro, e assim postulamos que o sinal seja o negativo (que é associado a uma onda progressiva). Com isso podemos escrever

$$E\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t},$$

o que leva à **Equação de Schrödinger dependente do tempo**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi + V\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t}. \quad (5)$$

2. Aula 1: Revisão

A equação de Schrödinger dependente do tempo é dada por:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (6)$$

onde, em uma dimensão, a hamiltoniana é dada por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x). \quad (7)$$

Usando o método de separação de variáveis podemos escrever $\Psi(x, t) = \psi(x)T(t)$ e, usando isso na Eq.(6), temos

$$i\hbar \psi(x) \frac{dT}{dt} = T(t)H\psi. \quad (8)$$

Dividindo a Eq.(8) por $\psi(x)T(t)$ temos:

$$i\hbar \frac{\dot{T}}{T} = \frac{1}{\psi} H\psi, \quad (9)$$

como o lado esquerdo de (9) é função só de t e o lado direito é função só de x , e como t e x são variáveis independentes, isso quer dizer que essa equação deve ser igual a uma constante, que chamamos de E . Assim ficamos com duas equações:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} T \quad (10)$$

$$H\psi = E\psi. \quad (11)$$

A solução da Eq.(10) fornece $T(t) = T(0)e^{-iEt/\hbar}$, e assim obtemos como solução de (6):

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (12)$$

com $\psi(x)$ sendo solução da Eq.(11). As soluções em (12) são chamadas de estados estacionários. Veja que para esses estados $|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$ e, portanto, não depende do tempo. Como $|\Psi(x, t)|^2$ tem a interpretação de densidade de probabilidade, isso mostra que para esses estados estacionários as probabilidades não dependem do tempo. Impondo a normalização das funções de onda temos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 = 1, \quad (13)$$

que é consistente com a interpretação de densidade de probabilidade para $|\Psi(x, t)|^2$.

O valor médio, ou valor esperado, de um operador, A , qualquer é definido como

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^*(x, t) A \Psi(x, t). \quad (14)$$

Na mecânica quântica são só os valores médios dos operadores que são significativos. Quando se faz uma única medida, o resultado da medida é sempre um dos auto-valores do operador associado à medida, que nesse caso é um observável (já que foi medido). Dizemos que ao fazer a medida interferimos com o sistema fazendo com que o estado colapse num dos auto-estados do operador correspondente. Mas, claramente, uma outra medida pode levar a qualquer outro dos auto-valores. Dessa forma nunca podemos saber qual será o resultado obtido em uma única medida. Tudo que podemos falar sobre os valores das medidas é sobre seus valores médios, obtidos após realizarmos um número grande de medidas, ou sobre as probabilidades de se obter um determinado auto-valor quando se realiza uma única medida.

Dois operadores importantes, que são também observáveis, são o operador posição x (que é simplesmente o número x) e o operador momento, p :

$$p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}.$$

A variância de um operador A , σ_A^2 , é definida como

$$\sigma^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2.$$

A raiz quadrada da variância: $\sigma_A = \sqrt{\sigma_A^2}$, é chamada de desvio padrão:

$$\sigma_A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}.$$

O **Princípio de incerteza de Heisenberg** afirma que o produto dos desvios padrão dos operadores posição e momento é sempre maior, ou no mínimo igual, a $\hbar/2$:

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (15)$$

A solução da Eq.(11) leva, em geral, a um conjunto de auto-funções, $\{\psi_n(x)\}$, e a um conjunto de auto-valores, $\{E_n\}$:

$$H\psi_n(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_n(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi_n(x) = E_n \psi_n(x). \quad (16)$$

Esse conjunto de auto-funções formam uma base que define o espaço de Hilbert da mecânica quântica, que é o espaço de funções de quadrado integráveis, já que $\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_n(x)|^2 = 1$. Como esse conjunto de funções formam uma base, essas funções obedecem a relações de ortonormalidade: $\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) \psi_n(x) = \delta_{nk}$, e completiza: $\sum_n \psi_n(x) \psi_n(x') = \delta(x - x')$. Isso quer dizer que qualquer função, $f(x)$, nesse espaço pode ser expandida em termos das funções da base:

$$f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x). \quad (17)$$

Para demonstrar essas relações vamos começar considerando a Eq.(16) para ψ_n e para ψ_k^* :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial x^2} + V \psi_n = E_n \psi_n, \quad (18)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_k^*}{\partial x^2} + V \psi_k^* = E_k \psi_k^*. \quad (19)$$

Multiplicando (18) por ψ_k^* e (19) por ψ_n , e subtraindo as duas equações ficamos com:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\psi_k^* \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial x^2} - \psi_n \frac{\partial^2 \psi_k^*}{\partial x^2} \right) = (E_n - E_k) \psi_n \psi_k^*. \quad (20)$$

O lado esquerdo de (20) pode ser reescrito como

$$\left(\psi_k^* \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial x^2} - \psi_n \frac{\partial^2 \psi_k^*}{\partial x^2} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi_k^* \frac{\partial \psi_n}{\partial x} - \psi_n \frac{\partial \psi_k^*}{\partial x} \right). \quad (21)$$

Assim, usando (21) em (20) e integrando (20) ficamos com:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\psi_k^* \frac{\partial \psi_n}{\partial x} - \psi_n \frac{\partial \psi_k^*}{\partial x} \right) \Big|_{-\infty}^{\infty} = (E_n - E_k) \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^* \psi_n. \quad (22)$$

Como as funções $\{\psi_n\}$ são de quadrado integráveis, isso implica que $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi_n(x) \rightarrow 0$, e portanto, o lado esquerdo de (22) é nulo. Assim,

$$(E_n - E_k) \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^* \psi_n = 0,$$

provando que para $n \neq k$ (e para estados não degenerados) $\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^* \psi_n = 0$. Se essas funções são normalizadas obtemos a relação de ortonormalidade:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) \psi_n(x) = \delta_{nk}. \quad (23)$$

Para demonstrar a relação de completude vamos considerar a função $K(x, x')$ definida como: $K(x, x') = \sum_n \psi_n(x) \psi_n^*(x')$. Usando a função $f(x)$ definida em (17) temos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') K(x, x') = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \sum_n c_n \psi_n(x') \sum_k \psi_k(x) \psi_k^*(x'),$$

onde usamos índices diferentes nas somatórias de $f(x)$ e $K(x, x')$. Como a integral de uma soma é igual a soma das integrais temos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') K(x, x') = \sum_n \sum_k c_n \psi_k(x) \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_n(x') \psi_k^*(x'),$$

e usando (34) obtemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') K(x, x') = \sum_n \sum_k c_n \psi_k(x) \delta_{nk} = \sum_n c_n \psi_n(x) = f(x).$$

Como sabemos que $\int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') \delta(x - x') = f(x)$ obtemos que

$$K(x, x') = \sum_n \psi_n(x) \psi_n^*(x') = \delta(x - x'), \quad (24)$$

que é a relação de completude.

Os coeficientes, c_n , na Eq.(17) podem ser determinados usando a relação de ortonormalidade Eq.(34). Para isso vamos multiplicar a Eq.(17) por $\psi_k^*(x)$ e integrar essa equação:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) \sum_n c_n \psi_n(x).$$

Novamente, como a integral de uma soma é igual a soma das integrais temos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) f(x) = \sum_n c_n \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) \psi_n(x),$$

que, usando (34), fornece

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) f(x) = \sum_n c_n \delta_{nk} = c_k.$$

Assim, se $f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$, então

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n^*(x) f(x). \quad (25)$$

Considere então um sistema que se encontre no instante inicial ($t = 0$) no estado

$$\Psi(x, 0) = f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x), \quad (26)$$

onde os coeficientes c_n são dados por (25). Se $\Psi(x, 0)$ está normalizada temos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, 0)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \sum_k \sum_n c_k^* c_n \psi_k^*(x) \psi_n(x) = 1,$$

e usando (34) temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, 0)|^2 = \sum_k \sum_n c_k^* c_n \delta_{nk} = \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (27)$$

A Eq.(36) mostra que os coeficientes $|c_n|^2$ podem ser interpretados como a probabilidade de se encontrar o sistema no estado $\psi_n(x)$. Claro que essa afirmação é confusa, uma vez que o sistema se encontra no estado $\Psi(x, 0)$. A coisa

correta a ser dita é: numa medida da energia do sistema, $|c_n|^2$ nos dá a probabilidade de se obter o valor E_n (ou seja, de observar o sistema no estado $\psi_n(x)$). Lembremos que os valores obtidos numa medida de energia são sempre os autovalores do operador correspondente, ou seja, da hamiltoniana.

Veja que nesse estado, $\Psi(x, 0)$, o valor médio da hamiltoniana é:

$$\langle H \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi(x, 0)^* H \Psi(x, 0) = \sum_k \sum_n c_k^* c_n \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) H \psi_n(x),$$

e usando (16) temos

$$\langle H \rangle = \sum_k \sum_n c_k^* c_n \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) E_n \psi_n(x) = \sum_k \sum_n c_k^* c_n E_n \delta_{nk},$$

onde usamos (34). Assim, temos finalmente

$$\langle H \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n. \quad (28)$$

A Eq.(28) mostra exatamente o que foi dito acima, ou seja, que $|c_n|^2$ nos dá a probabilidade de se obter o valor E_n , numa medida de energia.

A próxima pergunta que podemos fazer é: dado que no instante inicial o sistema se encontra no estado $\Psi(x, 0)$ dado em (26), como esse estado evolui com o tempo? Para isso vamos usar a Eq.(6). Dessa equação podemos escrever que

$$\Psi(x, t) = e^{\frac{-iHt}{\hbar}} \Psi(x, 0) = \sum_n c_n e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \psi_n(x)$$

expandindo $e^{\frac{-iHt}{\hbar}}$ numa série de potências (série de Taylor) e sabendo que

$$H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x), \quad H^2\psi_n(x) = E_n^2\psi_n(x), \quad \dots, \quad H^k\psi_n(x) = E_n^k\psi_n(x)$$

podemos ressomar a série obtendo

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \psi_n(x). \quad (29)$$

Como dito no início desta nota, os estados

$$\Psi_n(x, t) = e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \psi_n(x),$$

são chamados de estados estacionários. A expansão em (29) mostra que $\Psi(x, t)$ pode sempre ser escrita em termos de uma expansão nos estados estacionários, com os mesmos coeficientes determinados para o estado inicial $\Psi(x, 0)$. Veja que para qualquer operador, A , que não dependa do tempo, o valor esperado de A nos estados estacionários também não depende do tempo:

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi_n(x, t)^* A \Psi_n(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_n(x)^* A \psi_n(x) = \text{constante no tempo.}$$

Já isso não é verdade para os valores esperados nos estados $\Psi(x, t)$ na Eq.(29). Nesses estados os valores esperados dos operadores, mesmo para operadores que não sejam função de t , dependerão do tempo:

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi(x, t)^* A \Psi(x, t) = \sum_k \sum_n c_k^* c_n e^{\frac{-i(E_n - E_k)t}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_k^*(x) A \psi_n(x).$$

Como exemplo de aplicação vamos fazer o **exercício 5 da lista 1**:

5) Sabendo que:

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -i\hbar \int \frac{\partial}{\partial t} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx,$$

e usando a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi,$$

mostre que:

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle,$$

Resp.:

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = -i\hbar \int \frac{\partial}{\partial t} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx = -i\hbar \int \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right],$$

e usando a equação de Schrödinger dependente do tempo dada acima \Rightarrow

$$\begin{aligned} \frac{d\langle p \rangle}{dt} &= \int dx \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} \right) + \left(V\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial(V\psi)}{\partial x} \right) \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} \right) - \int dx \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi. \end{aligned} \quad (30)$$

(31)

Fazendo integração por partes no primeiro termo do lado direito da equação acima \Rightarrow

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2},$$

já que $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) \rightarrow 0$. Fazendo novamente uma integração por partes nesse termo temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3},$$

e portanto

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = - \int dx \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle.$$

Esse resultado é um caso especial do **Teorema de Ehrenfest** que diz que **os valores esperados dos operadores quânticos obedecem às lei clássicas.**

3. Aula 2: Formalismo

3.1. A notação de Dirac

Na notação de Dirac a função $u_n(x)$, auto-função de H caracterizada pelo número quântico n , é representada pelo vetor $|n\rangle$, chamado de ket. Consequentemente, na notação de Dirac o conjunto completo de funções, $\{u_n(x)\}$, que definem uma base no espaço de Hilbert correspondente, é representado pelo conjunto de vetores, $\{|n\rangle\}$. Qualquer função, $\psi(x)$, nesse espaço é também representada pelo ket $|\psi\rangle$, e pode ser expandida em termos dos vetores da base:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle. \quad (32)$$

Na notação de Dirac a representação das funções complexo conjugadas, $u_n^*(x)$, é feita pelo dual do ket, chamado de bra: $\langle n|$. O dual do vetor $\alpha|n\rangle$, onde α é um número complexo, é definido como: $\alpha^* \langle n|$. Em outras palavras, $(\alpha|n\rangle)^* = \alpha^* \langle n|$.

Considere duas funções, $f(x)$ e $g(x)$, representadas pelo kets $|f\rangle$ e $|g\rangle$ respectivamente. O produto interno dessas duas funções é representado, na notação de Dirac, pelo bra-ket $\langle g|f\rangle$:

$$\langle g|f\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx g^*(x) f(x). \quad (33)$$

Veja que com a definição do produto interno em (33), a relação de ortonormalidade das funções da base é dada simplesmente por:

$$\langle k|n\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx u_k^*(x) u_n(x) = \delta_{nk}, \quad (34)$$

e a relação de completeza fica:

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1, \quad (35)$$

onde o 1 nessa equação representa o operador unidade.

Para demonstrar a Eq.(35) vamos primeiro determinar os coeficiente da expansão na Eq.(32). Para isso vamos considerar o bra-ket $\langle n|\psi\rangle$:

$$\langle n|\psi\rangle = \sum_k c_k \langle n|k\rangle = \sum_k c_k \delta_{nk} = c_n.$$

onde usamos (34). Assim, na notação de Dirac, os coeficientes, c_n , da expansão na Eq.(32) são dados simplesmente pelo bra-ket: $c_n = \langle n|\psi\rangle$, o que evidencia a simplicidade da notação. Devemos entender, entretanto, que isso é apenas a notação, onde o bra-ket representa o produto interno, que já era a forma de se determinar esses coeficientes, como discutido na aula anterior. Usando isso na Eq.(32) podemos escrever:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n \langle n|\psi\rangle |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle = \left(\sum_n |n\rangle \langle n| \right) |\psi\rangle,$$

da onde segue diretamente a relação de completeza em (35).

Veja também que como, $(\langle f|g\rangle)^* = \langle g|f\rangle$, segue automaticamente que a norma, $\langle \psi|\psi\rangle$, de qualquer função $\psi(x)$ é real, já que:

$$(\langle \psi|\psi\rangle)^* = \langle \psi|\psi\rangle.$$

Além disso, podemos mostrar que a norma de qualquer função é positiva:

$$\langle \psi|\psi\rangle = \sum_n \sum_k c_k^* c_n \langle k|n\rangle = \sum_n \sum_k c_k^* c_n \delta_{nk} = \sum_n |c_n|^2 \geq 0.$$

Se a função for normalizada teremos $\langle \psi|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1$, onde $|c_n|^2$ continua tendo a interpretação de probabilidade. Dessa forma se $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, podemos dizer que a probabilidade de se obter E_n numa medida da energia, P_{E_n} , quando o sistema se encontra no estado $|\psi\rangle$ é dada por:

$$P_{E_n} = |\langle n|\psi\rangle|^2 = |c_n|^2. \quad (36)$$

As funções de quadrado integráveis, ou seja, as funções no espaço de Hilbert da mecânica quântica, também obedecem à **Desigualdade de Schwarz**:

$$|\langle f|g \rangle|^2 \leq \langle f|f \rangle \langle g|g \rangle. \quad (37)$$

Para provar essa relação consideremos a função $|h\rangle = |f\rangle + \lambda|g\rangle$, onde λ é um número complexo. Veja que:

$$\langle h|h \rangle = \langle f|f \rangle + |\lambda|^2 \langle g|g \rangle + \lambda \langle f|g \rangle + \lambda^* \langle g|f \rangle \geq 0.$$

Assim, no caso particular em que $\lambda = -\langle g|f \rangle / \langle g|g \rangle$, temos

$$\langle f|f \rangle + \frac{|\langle g|f \rangle|^2}{\langle g|g \rangle} - 2 \frac{|\langle f|g \rangle|^2}{\langle g|g \rangle} \geq 0,$$

e como $|\langle g|f \rangle|^2 = |\langle f|g \rangle|^2$, obtemos diretamente a Eq.(37).

3.2. Valores Esperados

Na notação de Dirac o valor esperado de um operador A num estado $|\psi\rangle$ é dado por

$$\langle A \rangle = \langle \psi|A|\psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) (A \psi(x)) = \langle \psi|A\psi \rangle.$$

Se A for observável temos que $\langle A \rangle$ deve ser real, já que só números reais podem ser medidos. Portanto, para observáveis temos que:

$$\langle A \rangle = \langle \psi|A\psi \rangle = (\langle \psi|A\psi \rangle)^* = \langle A\psi|\psi \rangle = \langle A \rangle^*. \quad (38)$$

Entretanto, por definição

$$\langle \psi|A|\psi \rangle = \langle \psi|A\psi \rangle = \langle A^\dagger \psi|\psi \rangle, \quad (39)$$

onde A^\dagger é chamado de operador adjunto (ou operador hermitiano conjugado) do operador A , e é definido como:

$$A^\dagger = (A^T)^*. \quad (40)$$

Usando as Eqs.(38) e (39) temos finalmente que para observáveis

$$\langle A^\dagger \psi|\psi \rangle = \langle A\psi|\psi \rangle. \quad (41)$$

Operadores que obedecem a relação na Eq.(41), ou seja, operadores tais que $A^\dagger = A$, são chamados de operadores hermitianos. Assim:

Na mecânica quântica observáveis são representados por operadores hermitianos

Como exemplo podemos testar se o operador momento, claramente um observável já que podemos medir o momento de uma partícula, é um operador hermitiano. Para tanto considere duas funções $f(x)$ e $g(x)$ representadas pelos kets $|f\rangle$ e $|g\rangle$ respectivamente. Como o operador momento é definido como (em uma dimensão): $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$, temos:

$$\langle g|p|f \rangle = \langle g|p f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx g^*(x) \left(-i\hbar \frac{df}{dx} \right).$$

Fazendo uma integração por partes e lembrando que as funções $f(x)$ e $g(x)$ são de quadrado integráveis, ou seja, vão a zero para $x \rightarrow \pm\infty$, obtemos:

$$\langle g|p|f \rangle = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{dg^*}{dx} \right) f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(-i\hbar \frac{dg}{dx} \right)^* f(x) = \langle p g|f \rangle,$$

ou seja, obtemos que: $\langle g|p|f \rangle = \langle g|p f \rangle = \langle p g|f \rangle$, que demonstra que p é hermitiano.

Consideremos agora o exercício 1) da lista 2:

1) Sejam A e B dois operadores hermitianos tais que $A = A^\dagger$ e $B = B^\dagger$.

a) Mostre que a soma de dois operadores hermitianos é também hermitiano.

Resp:

$$\langle g|A+B|f\rangle = \langle g|(A+B)f\rangle = \langle g|Af\rangle + \langle g|Bf\rangle = \langle A^\dagger g|f\rangle + \langle B^\dagger g|f\rangle = \langle Ag|f\rangle + \langle Bg|f\rangle = \langle (A+B)g|f\rangle$$

e como $\langle g|A+B|f\rangle = \langle (A+B)^\dagger g|f\rangle$, temos que $(A+B) = (A+B)^\dagger$.

b) Suponha que Q seja hermitiano e que α seja um número. Mostre que αQ é hermitiano se α for real.

Resp: Se $Q = Q^\dagger$ e $\alpha = \alpha^*$ temos que:

$$\langle g|\alpha Q|f\rangle = \langle g|\alpha Qf\rangle = \langle \alpha^* g|Qf\rangle = \langle \alpha^* Q^\dagger g|f\rangle = \langle \alpha Qg|f\rangle$$

e como $\langle g|\alpha Q|f\rangle = \langle (\alpha Q)^\dagger g|f\rangle$, temos que $(\alpha Q) = (\alpha Q)^\dagger$.

c) Mostre que o produto dois operadores é hermitiano quando os dois operadores comutam.

Resp: Para respondermos esta questão temos primeiro que definir o comutador $[A, B]$ dos operadores A e B : $[A, B] = AB - BA$. Dois operadores comutam se $[A, B] = 0$, ou seja $AB = BA$. Assim:

$$\langle g|AB|f\rangle = \langle A^\dagger g|Bf\rangle = \langle B^\dagger A^\dagger g|f\rangle = \langle BA g|f\rangle.$$

Mas como $\langle g|AB|f\rangle = \langle (AB)^\dagger g|f\rangle$ temos que AB é hermitiano se e sómente se $AB = BA$.

3.3. Demonstração formal da Desigualdade de Schwarz

Seja $\{|n\rangle\}$ uma base no espaço de Hilbert do problema, e sejam $|f\rangle$ e $|g\rangle$ duas funções nesse espaço, que podem ser dadas por

$$|f\rangle = \sum_n a_n |n\rangle, \quad |g\rangle = \sum_n b_n |n\rangle.$$

Claramente

$$\langle f|f\rangle = \sum_n |a_n|^2, \quad \langle g|g\rangle = \sum_n |b_n|^2, \quad \langle f|g\rangle = \sum_n a_n^* b_n,$$

e portanto

$$\begin{aligned} |\langle f|g\rangle|^2 - \langle f|f\rangle\langle g|g\rangle &= \sum_{n,m} (a_n^* b_n a_m b_m^* - a_n^* a_n b_m^* b_m) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} (a_n^* b_n a_m b_m^* + a_m^* b_m a_n b_n^* - a_n^* a_n b_m^* b_m - a_m^* a_m b_n^* b_n) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n,m} [a_n^* b_m^* (a_m b_n - a_n b_m) + a_m^* b_n^* (a_n b_m - a_m b_n)] = \frac{1}{2} \sum_{n,m} (a_m b_n - a_n b_m)(a_n^* b_m^* - a_m^* b_n^*) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{n,m} (a_m b_n - a_n b_m)(a_m^* b_n^* - a_n^* b_m^*) = -\frac{1}{2} \sum_{n,m} |a_m b_n - a_n b_m|^2 \leq 0. \end{aligned}$$

Assim temos que

$$|\langle f|g\rangle|^2 - \langle f|f\rangle\langle g|g\rangle \leq 0 \Rightarrow |\langle f|g\rangle|^2 \leq \langle f|f\rangle\langle g|g\rangle.$$

4. Aula 3: Formalismo

4.1. Operadores Hermitianos

Como discutido anteriormente, na mecânica quântica observáveis são representados por operadores hermitianos. Como a medida de um observável sempre resulta em um de seus autovalores, segue que:

Teorema 1: Os autovalores de um operador hermitiano são reais.

Para provar esse teorema considere que $|f_q\rangle$ represente o autovetor do operador hermitiano Q com autovalor q :

$$Q|f_q\rangle = |Q f_q\rangle = q|f_q\rangle.$$

Como discutido na aula anterior, o dual do vetor $|Q f_q\rangle = q|f_q\rangle$ é $\langle Q f_q| = q^*\langle f_q|$. Assim, como Q é hermitiano temos que

$$\langle f_q|Q|f_q\rangle = \langle f_q|Q f_q\rangle = \langle Q f_q|f_q\rangle,$$

ou seja,

$$q\langle f_q|f_q\rangle = q^*\langle f_q|f_q\rangle,$$

o que prova que $q^* = q$, ou seja, os autovalores são reais.

Existem duas categorias de operadores hermitianos. Uma categoria é daqueles operadores que apresentam um espectro discreto, ou seja, os autovalores são proporcionais a números inteiros e, portanto, tanto as autofunções quanto os autovalores podem ser representados por esse número inteiro (número quântico) n . A outra categoria é a dos operadores que apresentam um espectro contínuo. No caso dos operadores de espectro discreto, como o poço quadrado infinito e o oscilador harmônico, as autofunções são normalizáveis e pertencem a um espaço de Hilbert. Já no caso dos operadores de espectro contínuo, como o de uma partícula livre, as autofunções não são normalizáveis, e os estados físicos devem ser representados por pacotes de onda, que são combinações dessas autofunções. No caso dos operadores hermitianos de espectro discreto, as autofunções apresentam outras propriedades.

4.2. Operadores Hermitianos de Espectro Discreto

Seja $\{|n\rangle\}$ o conjunto de autofunções de um operador hermitiano A , com autovalores $\{a_n\}$: $A|n\rangle = a_n|n\rangle$.

Teorema 2: As autofunções de um operador hermitiano, associadas a autovalores distintos, são ortogonais.

Para provar esse teorema consideremos o sanduiche: $\langle k|A|n\rangle$, onde $|n\rangle$ e $|k\rangle$ são autofunções de A com autovalores distintos, a_n e a_k , respectivamente. Então:

$$\langle k|A|n\rangle = \langle k|A n\rangle = a_n\langle k|n\rangle, \quad (42)$$

mas podemos também escrever:

$$\langle k|A|n\rangle = \langle A k|n\rangle = a_k\langle k|n\rangle, \quad (43)$$

já que A é hermitiano e os autovalores são reais. Subtraindo as Eqs.(42) e (43) temos que: $(a_n - a_k)\langle k|n\rangle = 0$. De onde fica provado que para autovalores distintos: $a_n \neq a_k$, os estados são ortogonais. Se esses estados forem normalizados podemos escrever:

$$\langle k|n\rangle = \delta_{nk}$$

Além disso,

Axioma: O conjunto de autoestados de um operador hermitiano formam um conjunto completo: qualquer estado nesse espaço de Hilbert pode ser expresso como uma combinação linear desses autoestados.

Isso que dizer que o conjunto dos autoestados de um operador hermitiano satisfaz a relação de completude demonstrada na aula anterior:

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1, \quad (44)$$

e que qualquer estado, $|\psi\rangle$, nesse espaço pode ser dado por $|\psi\rangle = \sum_n c_n|n\rangle$, com $c_n = \langle n|\psi\rangle$.

4.3. Representação matricial dos Operadores

Seja A um operador hermitiano com um conjunto completo de autoestados, $\{|n\rangle\}$, e autovalores reais $\{a_n\}$ tal que: $A|n\rangle = a_n|n\rangle$. Podemos definir o elemento de matriz A_{nm} como: $A_{nm} = \langle n|A|m\rangle$. Como $A|m\rangle = a_m|m\rangle$ e como $\langle n|m\rangle = \delta_{mn}$, temos que $A_{nm} = a_m\delta_{nm}$. Assim, esse operador hermitiano tem, nesse espaço de Hilbert e nessa base, uma representação matricial dada pela matriz diagonal:

$$A = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_2 & 0 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a_N \end{pmatrix},$$

onde N é a dimensão desse espaço. Claramente os autoestados $\{|n\rangle\}$ são representados por vetores colunas:

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix}, |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{pmatrix}, \dots, |N\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \end{pmatrix},$$

e os autoestados duais, $\{\langle n|\}$, são representados por vetores linhas:

$$\langle 1| = (1 \ 0 \ 0 \ \dots \ 0), \langle 2| = (0 \ 1 \ 0 \ \dots \ 0), \dots, \langle N| = (0 \ 0 \ 0 \ \dots \ N).$$

Com essa representação fica fácil ver que $A|n\rangle = a_n|n\rangle$, e que $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$. Uma outra forma de representar o operador A , nessa base, é:

$$A = \sum_n a_n |n\rangle\langle n|,$$

que pode ser demonstrado usando-se a relação de completeza, Eq.(44), já que:

$$A = A \sum_n |n\rangle\langle n| = \sum_n A|n\rangle\langle n| = \sum_n a_n |n\rangle\langle n|.$$

Isso mostra que qualquer operador, B , nesse espaço, pode ser representado nessa base como:

$$B = B \sum_n |n\rangle\langle n| = \sum_n B|n\rangle\langle n| = \sum_m |m\rangle\langle m| \sum_n B|n\rangle\langle n| = \sum_n \sum_m |m\rangle\langle m| B|n\rangle\langle n| = \sum_n \sum_m B_{mn} |m\rangle\langle n|, \quad (45)$$

onde definimos o elemento de matriz $B_{mn} = \langle m|B|n\rangle$. Se os estados $\{|n\rangle\}$ não forem autoestados também de B , a representação matricial de B não será através de uma matriz diagonal.

Como exemplo vamos considerar um espaço de dimensão 2. Nesse espaço existe apenas dois estados linearmente independentes, que formam uma base, e podem ser representados pelos vetores:

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (46)$$

Um espaço desse tipo é o espaço do spin do elétron, já que só existe dois estados possíveis para o spin do elétron: spin para cima ou spin para baixo. Como o spin do elétron é $1/2$, fica fácil criar uma matriz que tenha $1/2$ e $-1/2$ (spin para cima e spin para baixo respectivamente) como autovalores dos autoestados dados em (46). Essa matriz é dada por:

$$M = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Veja que temos:

$$M|1\rangle = \frac{1}{2}|1\rangle, \text{ e } M|2\rangle = -\frac{1}{2}|2\rangle,$$

mostrando que os autoestados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ representam os estados com spin para cima e spin para baixo respectivamente. Na verdade a matriz que representa a projeção, na direção z , do spin do elétron é: $S_z = \hbar M$, e isto será discutido longamente mais adiante no curso.

Voltando ao nosso exemplo de um espaço de dimensão 2, qualquer vetor, $|\chi\rangle$, nesse espaço pode ser representado como uma combinação linear dos vetores da base:

$$|\chi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (47)$$

com α e β números reais. Veja que o bra dual ao ket em (47) é

$$\langle\chi| = \alpha^*\langle 1| + \beta^*\langle 2| = \begin{pmatrix} \alpha^* & \beta^* \end{pmatrix}.$$

Assim, se o estado $|\chi\rangle$ estiver normalizado temos que

$$\langle\chi|\chi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha^* & \beta^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1.$$

Seja H uma matriz nesse espaço dada por:

$$H = \begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix}, \quad (48)$$

com a e b reais. É fácil mostrar que H é hermitiana:

$$H^\dagger = (H^T)^* = \begin{pmatrix} a^* & b^* \\ b^* & a^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix} = H,$$

já que a e b são reais. Claramente os elementos, $H_{ij} = \langle i|H|j\rangle$, da matriz H são: $H_{11} = a$, $H_{12} = b$, $H_{21} = b$, $H_{22} = a$, e assim, usando a representação na Eq.(45), podemos também escrever H como:

$$H = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 H_{ij}|i\rangle\langle j| = a|1\rangle\langle 1| + b|1\rangle\langle 2| + b|2\rangle\langle 1| + a|2\rangle\langle 2| = a(|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|) + b(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|).$$

Cada um dos operadores, $|i\rangle\langle j|$, na equação acima pode também ser representado por uma matriz com um único elemento não nulo:

$$|1\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad |1\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

5. Aula 4: Formalismo

5.1. Autovalores e autovetores dos Operadores Matriciais

Continuando com o exemplo do espaço de dimensão 2, vimos que um operador hermitiano qualquer, H , nesse espaço pode ser representado pela matriz:

$$H = \begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix},$$

com a e b reais.

Quais são os autovetores e os autovalores desse operador H ? Para determiná-los temos que resolver a equação de autovalores e autovetores:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (49)$$

que é a equação de Schrödinger independente do tempo, no caso de H ser a hamiltoniana. Seja

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix},$$

assim, a equação de Schrödinger fica:

$$\begin{pmatrix} a-E & b \\ b & a-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0,$$

que só tem solução se, e sómente se,

$$\det \begin{pmatrix} a-E & b \\ b & a-E \end{pmatrix} = 0.$$

Assim, para determinarmos os autovalores da Eq.(49) temos que resolver a equação característica:

$$\det(H - E) = 0, \quad (50)$$

que fornece

$$(a - E)^2 - b^2 = 0 \Rightarrow a - E = \mp b \Rightarrow E = a \pm b.$$

Chamemos esses autovalores de $E_+ = a+b$ e $E_- = a-b$. Os autovetores correspondentes, $|\psi_+\rangle$ e $|\psi_-\rangle$, são determinados usando-se os valores de E_+ e E_- na Eq.(49). Assim temos:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = (a \pm b) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \Rightarrow \alpha a + \beta b = (a \pm b)\alpha \Rightarrow \beta = \pm \alpha.$$

Impondo que esses autoestados sejam normalizados devemos ter, como demonstrado na aula anterior, $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 2|\alpha|^2 = 1 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Assim os autoestados são:

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Suponha agora que no instante inicial o sistema se encontro no estado $|1\rangle$, que não é um dos autoestados de H . Como esse estado evolui com o tempo? Para responder essa pergunta devemos lembrar que se

$$|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |n\rangle,$$

onde $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, então:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |n\rangle.$$

Assim, precisamos determinar a expansão de $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$ nos autoestados, $|\psi_\pm\rangle$, de H . Lembrando que $c_n = \langle n|\psi(0)\rangle$, temos que: $c_\pm = \langle \psi_\pm|1\rangle$. Ou seja:

$$c_+ = \langle \psi_+|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_- = \langle \psi_-|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Assim, como

$$|\psi(t)\rangle = c_+ e^{\frac{-iE_+t}{\hbar}} |\psi_+\rangle + c_- e^{\frac{-iE_-t}{\hbar}} |\psi_-\rangle,$$

temos:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{\frac{-i(a+b)t}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + e^{\frac{-i(a-b)t}{\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right) = \frac{1}{2} e^{\frac{-iat}{\hbar}} \begin{pmatrix} e^{\frac{-ibt}{\hbar}} + e^{\frac{ibt}{\hbar}} \\ e^{\frac{-ibt}{\hbar}} - e^{\frac{ibt}{\hbar}} \end{pmatrix} = e^{\frac{-iat}{\hbar}} \begin{pmatrix} \cos(bt/\hbar) \\ -i \sin(bt/\hbar) \end{pmatrix}.$$

Veja que a probabilidade do sistema estar no estado $|2\rangle$ no instante t , P_2 , é:

$$P_2 = |\langle 2|\psi(t)\rangle|^2 = \sin^2 \frac{bt}{\hbar}.$$

Naturalmente a probabilidade do sistema estar no estado $|1\rangle$ no instante t é: $P_1 = |\langle 1|\psi(t)\rangle|^2 = \cos^2 \frac{bt}{\hbar}$, tal que $P_1 + P_2 = 1$. Como os estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ não são autoestados de H , o sistema ficará oscilando, com frequência $\omega = b/\hbar$, entre esses dois estados, se inicialmente estava em um deles.

Como exemplo de aplicação desse sistema de dois estados podemos fazer o exercício Q8 do EUF de 2018 (primeiro semestre) que diz:

Q8) A molécula de amônia possui dois estados: $|1\rangle$ e $|2\rangle$. Suponha que eles sejam ortonormalizados: $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$, e que apenas esses dois estados sejam acessíveis ao sistema, de forma que podemos descrevê-lo usando a base formada por $|1\rangle$ e $|2\rangle$. Nessa base o hamiltoniano, H , do sistema é dado por:

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -E_1 \\ -E_1 & E_0 \end{pmatrix}.$$

a) Se inicialmente o sistema estiver no estado $|1\rangle$, ele permanecerá no estado $|1\rangle$ num instante posterior? E se estiver no estado $|2\rangle$, ele permanecerá no estado $|2\rangle$ num instante posterior?

Resp: Como H não é diagonal nessa base, isso quer dizer que $|1\rangle$ e $|2\rangle$ não são autoestados de H . Portanto, se inicialmente o sistema estiver em qualquer um desses estados, o sistema não permanecerá nele.

b) Ache os autovalores E_I e E_{II} e os respectivos autovetores $|I\rangle$ e $|II\rangle$ de H , expressando-os em termos de $|1\rangle$ e $|2\rangle$.

Resp: Novamente temos que resolver a equação característica (50):

$$\det(H - E) = \det \begin{pmatrix} E_0 - E & -E_1 \\ -E_1 & E_0 - E \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow (E_0 - E)^2 - E_1^2 = 0 \Rightarrow E = E_0 \pm E_1.$$

Chamemos esses autovalores de: $E_I = E_0 + E_1$ e $E_{II} = E_0 - E_1$. Os autovetores correspondentes, $|\psi_I\rangle$ e $|\psi_{II}\rangle$, são determinados usando-se os valores de E_I e E_{II} na Eq.(49): $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$. Usando genericamente

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},$$

temos:

$$\begin{pmatrix} E_0 & -E_1 \\ -E_1 & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = (E_0 \pm E_1) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \Rightarrow E_0 a - E_1 b = (E_0 \pm E_1) a \Rightarrow b = \mp a.$$

Impondo que esses autoestados sejam normalizados devemos ter ainda que: $|a|^2 + |b|^2 = 2|a|^2 = 1 \Rightarrow a = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Assim os autoestados são:

$$|\psi_I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle), \quad |\psi_{II}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle).$$

Se o sistema não estiver num de seus autoestados no instante inicial, existirá uma frequência de oscilação entre os autoestados, como mostrado no exemplo anterior. Assim, suponha, como no item a), que inicialmente o sistema esteja no estado $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$. Usando o resultado acima podemos expandir $|1\rangle$ nos autoestados de H como:

$$|\psi(0)\rangle = |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_I\rangle + |\psi_{II}\rangle),$$

levando diretamente a:

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-\frac{iE_{II}t}{\hbar}} |\psi_I\rangle + e^{-\frac{iE_{II}t}{\hbar}} |\psi_{II}\rangle \right) = \frac{1}{2} e^{-\frac{iE_0t}{\hbar}} \begin{pmatrix} e^{-\frac{iE_1t}{\hbar}} + e^{\frac{iE_1t}{\hbar}} \\ -e^{-\frac{iE_1t}{\hbar}} + e^{\frac{iE_1t}{\hbar}} \end{pmatrix} = e^{-\frac{iE_0t}{\hbar}} \begin{pmatrix} \cos(E_1t/\hbar) \\ i \sin(E_1t/\hbar) \end{pmatrix}.$$

Assim, a probabilidade de se encontrar o sistema no estado $|1\rangle$ no instante t é: $P_1 = |\langle 1|\psi(t)\rangle|^2 = \cos^2(E_1t/\hbar)$ e, portanto, o sistema oscilará entre os estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$, que comprova a resposta do ítem a).

c) Baseado no resultado acima podemos prever pelo menos uma frequência de emissão de radiação eletromagnética possível para a molécula de amônia? Qual é essa frequência?

Resp: Como as autoenergias são $E_I = E_0 + E_1$ e $E_{II} = E_0 - E_1$, a frequência de emissão possível será

$$\omega = \frac{E_I - E_{II}}{\hbar} = \frac{2E_1}{\hbar}.$$

Entretanto, como a radiação eletromagnética envolve o sanduiche dos estados com o operador posição, \vec{r} : $\langle \psi_I | \vec{r} | \psi_{II} \rangle$, se os estados descritos neste problema não estiverem no espaço de configuração teremos: $\langle \psi_I | \vec{r} | \psi_{II} \rangle = \vec{r} \langle \psi_I | \psi_{II} \rangle = 0$, já que os autoestados de H são ortogonais. Nesse caso não haveria emissão de radiação eletromagnética.

d) Ache a probabilidade de medirmos a energia E_I no seguinte estado:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} |1\rangle - \frac{2}{\sqrt{5}} |2\rangle.$$

Resp: A probabilidade de se medir E_I é:

$$P_{E_I} = |\langle \psi_I | \psi \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle 1 | - \langle 2 |) \left(\frac{1}{\sqrt{5}} |1\rangle - \frac{2}{\sqrt{5}} |2\rangle \right) \right|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{10}} + \frac{2}{\sqrt{10}} \right|^2 = \frac{9}{10},$$

o que diretamente fornece que a probabilidade de se medir E_{II} é:

$$P_{E_{II}} = |\langle \psi_{II} | \psi \rangle|^2 = 1 - P_{E_I} = \frac{1}{10}.$$

5.2. Medidas e observáveis

Considere um observável representado pelo operador hermitiano A . Sejam $\{|n\rangle\}$ e $\{a_n\}$ seus autovetores e autovalores respectivamente, ou seja: $A|n\rangle = a_n|n\rangle$. Se o sistema se encontrar no estado

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle,$$

a medida do observável A irá necessariamente resultar em um de seus autovalores, a_n , com probabilidade $P_n = |c_n|^2$. Nas palavras de Dirac:

Uma medida sempre faz com que o sistema vá para um dos autoestados do observável que está sendo medido.

Ou, em outras palavras:

A consequência de uma medida é que a função de onda colapsa num dos autoestados do observável correspondente.

Simbolicamente:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{A} |n\rangle$$

Como consequência, o valor médio desse observável deve ser a média dos valores obtidos nas várias medidas, seus autovalores, ponderados pelas respectivas probabilidades:

$$\langle A \rangle = \sum_n P_n a_n = \sum_n |c_n|^2 a_n.$$

Prova:

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_n \sum_k c_k^* c_n \langle k | A | n \rangle = \sum_n \sum_k c_k^* c_n a_n \langle k | n \rangle = \sum_n \sum_k c_k^* c_n a_n \delta_{nk} = \sum_n |c_n|^2 a_n,$$

onde usamos a relação de ortonormalidade dos autoestados.

Resumindo:

- Grandezas mensuráveis estão ligadas à observáveis.
- Observáveis são representados, na mecânica quântica, por operadores hermitianos.
- Operadores hermitianos possuem autovalores reais.
- O processo de medida de um observável, A , sempre causa uma mudança abrupta do sistema para um de seus autoestados.
- O resultado de uma medida de um observável é sempre um de seus autovalores.
- A mecânica quântica não é capaz de prever o resultado de uma única medida. Ela só é capaz de prever o valor médio do resultado de um número grande de medidas.

5.3. *Medidas sequenciais*

Sejam A e B dois observáveis com autovetores e autovalores $\{|n_a\rangle, a_n\}$ e $\{|n_b\rangle, b_n\}$ respectivamente:

$$A|n_a\rangle = a_n|n_a\rangle, \quad B|n_b\rangle = b_n|n_b\rangle.$$

Se o sistema se encontra num estado qualquer, $|\alpha\rangle$, a probabilidade de numa medida de A obtermos a_n é: $P_{a_n} = |\langle n_a | \alpha \rangle|^2$:

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{A(a_n)} |n_a\rangle, \quad P_{a_n} = |\langle n_a | \alpha \rangle|^2.$$

Se na sequência medirmos B , e o sistema colapsar para $|n_b\rangle$:

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{A} |n_a\rangle \xrightarrow{B} |n_b\rangle$$

a probabilidade de obtermos b_n será: $P_{b_n} = |\langle n_b | n_a \rangle|^2$. Se na sequência medirmos novamente A e o sistema colapsar novamente para $|n_a\rangle$:

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{A} |n_a\rangle \xrightarrow{B} |n_b\rangle \xrightarrow{A} |n_a\rangle$$

a probabilidade de obtermos novamente a_n será $P_{a_n} = |\langle n_b | n_a \rangle|^2$, ou seja, mesmo que antes de medirmos B o sistema já estivesse em $|n_a\rangle$, a medida de B altera o sistema, e a probabilidade de obtermos novamente a_n não é 1.

Para exemplificar um pouco vamos fazer o exercício 11) da lista 2:

11) Considere um espaço de dimensão dois, e sejam \hat{A} , \hat{B} dois operadores hermitianos nesse espaço. Sejam os autovalores e autovetores desses operadores dados por:

$$\hat{A}|\psi_i\rangle = a_i|\psi_i\rangle, \quad \hat{B}|\phi_i\rangle = b_i|\phi_i\rangle, \quad i = 1, 2.$$

Na base de \hat{B} temos: $|\psi_1\rangle = (3|\phi_1\rangle + 4|\phi_2\rangle)/5$, $|\psi_2\rangle = (4|\phi_1\rangle - 3|\phi_2\rangle)/5$.

a) Se numa medida de \hat{A} se obtem a_1 , em que estado o sistema se encontra logo após a medida?

Resp: Se nessa medida se obtem a_1 isso significa que o sistema colapsou para o estado $|\psi_1\rangle$.

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{A(a_1)} |\psi_1\rangle,$$

b) Se imediatamente após a medida de \hat{A} se mede \hat{B} , quais valores podem ser obtidos e quais probabilidades?

Resp:

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{A(a_1)} |\psi_1\rangle \xrightarrow{B} \begin{matrix} |\phi_I\rangle \\ |\phi_{II}\rangle \end{matrix}$$

Os valores que podem ser obtidos são os autovalores de B . Como o sistema se encontrava no estado $|\psi_1\rangle$ antes da medida de B , as probabilidades de se medir b_1 e b_2 são respectivamente $P_{b_1} = |\langle\phi_1|\psi_1\rangle|^2$ e $P_{b_2} = |\langle\phi_2|\psi_1\rangle|^2$. Assim temos:

$$P_{b_1} = \left| \langle\phi_1| \left(\frac{3|\phi_1\rangle + 4|\phi_2\rangle}{5} \right) \right|^2 = \left| \frac{3}{5} \right|^2 = \frac{9}{25}, \quad P_{b_2} = 1 - P_{b_1} = \frac{16}{25}$$

c) Se imediatamente após a medida de \hat{B} se mede novamente \hat{A} , qual a probabilidade de se medir a_1 ?

Resp:

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{A(a_1)} |\psi_I\rangle \xrightarrow{B} \begin{matrix} |\phi_I\rangle \\ |\phi_{II}\rangle \end{matrix} \xrightarrow{A(a_1)} |\psi_I\rangle$$

Após a medida de B o estado pode estar tanto em $|\phi_1\rangle$ quanto em $|\phi_2\rangle$. Se estiver em $|\phi_1\rangle$ a probabilidade de se medir a_1 será

$$P_{a_1}^{|\phi_1\rangle} = P_{b_1} |\langle\phi_1|\psi_1\rangle|^2 = \left(\frac{9}{25} \right)^2,$$

já que isso depende da probabilidade do estado estar em $|\phi_1\rangle$ após a medida de B .

Se o sistema estiver em $|\phi_2\rangle$ após a medida de B , a probabilidade de se medir a_1 será

$$P_{a_1}^{|\phi_2\rangle} = P_{b_2} |\langle\phi_2|\psi_1\rangle|^2 = \left(\frac{16}{25} \right)^2.$$

Assim, a probabilidade total de se obter a_1 neste caso será: $P_{a_1} = (9/25)^2 + (16/25)^2 \sim 0.54$.

6. Aula 5: Formalismo

6.1. Relações de Incerteza

Considere o observável $\Delta A = A - \langle A \rangle$, onde $\langle A \rangle$ é o valor esperado do operador hermitiano A tomado no estado físico $|\psi\rangle$: $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$.

O valor esperado de $(\Delta A)^2$ é chamado de variância, σ_A^2 , ou desvio quadrático médio de A :

$$\sigma_A^2 = \langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle \psi | (A - \langle A \rangle)^2 | \psi \rangle = \langle \psi | A^2 | \psi \rangle - 2\langle A \rangle \langle \psi | A | \psi \rangle + \langle A \rangle^2 \langle \psi | \psi \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2,$$

ou seja,

$$\sigma_A^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2, \quad (51)$$

como definido na aula 1.

A generalização do princípio da incerteza: $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$, para dois observáveis quaisquer A e B é dada por:

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle|^2, \quad (52)$$

onde $[A, B]$ representa o comutador desses dois operadores: $[A, B] = AB - BA$.

Prova: Considere a desigualdade de Schwarz dada na Eq.(37): $|\langle f | g \rangle|^2 \leq \langle f | f \rangle \langle g | g \rangle$. Vamos definir os estados $|f\rangle$ e $|g\rangle$ como:

$$\begin{aligned} |f\rangle &= \Delta A |\psi\rangle, \\ |g\rangle &= \Delta B |\psi\rangle. \end{aligned}$$

Assim, temos que:

$$\begin{aligned} \langle f | f \rangle &= \langle \psi | (\Delta A)^2 | \psi \rangle = \sigma_A^2, \\ \langle g | g \rangle &= \langle \psi | (\Delta B)^2 | \psi \rangle = \sigma_B^2, \end{aligned}$$

já que ΔA e ΔB são hermitianos. Da mesma forma temos:

$$\begin{aligned} \langle f | g \rangle &= \langle \psi | (\Delta A)(\Delta B) | \psi \rangle = \langle \psi | (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | (AB - A\langle B \rangle - B\langle A \rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle) | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | AB | \psi \rangle - \langle B \rangle \langle \psi | A | \psi \rangle - \langle A \rangle \langle \psi | B | \psi \rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle. \end{aligned}$$

Analogamente temos: $\langle g | f \rangle = \langle BA \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$ e assim:

$$\langle f | g \rangle - \langle g | f \rangle = \langle (AB - BA) \rangle = \langle [A, B] \rangle.$$

Por outro lado, $\langle f | g \rangle - \langle g | f \rangle = \langle f | g \rangle - (\langle f | g \rangle)^* = 2i \operatorname{Im}[\langle f | g \rangle]$, e assim temos

$$2i \operatorname{Im}[\langle f | g \rangle] = \langle [A, B] \rangle.$$

Agora, como $|\langle f | g \rangle|^2 \geq |\operatorname{Im}[\langle f | g \rangle]|^2$, usando a desigualdade de Schwarz temos que:

$$\langle f | f \rangle \langle g | g \rangle = \sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq |\langle f | g \rangle|^2 \geq |\operatorname{Im}[\langle f | g \rangle]|^2 = \left| \frac{1}{2i} \langle [A, B] \rangle \right|^2,$$

que finalmente fornece a Eq.(52).

Observáveis que não comutam são chamados de incompatíveis, e não podem ser medidos simultaneamente. O caso mais conhecido de observáveis incompatíveis é o caso dos operadores posição, x , e momento, p . Vamos calcular o comutador $[x, p]$:

$$[x, p]f(x) = \left[x, -i\hbar \frac{d}{dx} \right] f(x) = -i\hbar x \frac{df}{dx} + i\hbar \frac{d(xf)}{dx} = -i\hbar x \frac{df}{dx} + i\hbar f + i\hbar x \frac{df}{dx} = +i\hbar f(x),$$

ou seja:

$$[x, p] = i\hbar.$$

Esse é o comutador mais famoso da mecânica quântica, e pode ser usado como uma forma de se quantizar uma teoria (quantização canônica). Com isso, e usando a Eq.(52), temos automaticamente que:

$$\sigma_x^2 \sigma_p^2 \geq \frac{1}{4} |\langle [x, p] \rangle|^2 = \frac{1}{4} \hbar^2 \Rightarrow \sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2},$$

que é o **Princípio de incerteza de Heisenberg**.

Por outro lado, operadores que comutam são chamados de operadores compatíveis. Assim, pela Eq.(52), temos que observáveis compatíveis podem ter $\sigma_A \sigma_B = 0$, ou seja, podem ser medidos simultaneamente. Isso significa que:

Observáveis compatíveis têm o mesmo conjunto de autofunções

Prova: Sejam A e B dois observáveis compatíveis tais que $[A, B] = 0$, e sejam a_n e $|n\rangle$ os autovalores e autovetores de A : $A|n\rangle = a_n|n\rangle$. Assim temos que:

$$0 = \langle m|[A, B]|n\rangle = \langle m|AB|n\rangle - \langle m|BA|n\rangle = \langle A m|B|n\rangle - \langle m|B|A n\rangle = a_m \langle m|B|n\rangle - a_n \langle m|B|n\rangle = (a_m - a_n) \langle m|B|n\rangle$$

como para $m \neq n$ temos que $a_m \neq a_n \Rightarrow \langle m|B|n\rangle = 0$, ou seja, $B|n\rangle = b_n|n\rangle$.

Como exemplo vamos fazer o exercício 8) da lista 2:

8) (EUF 2018) Considere um sistema quântico cujo espaço de Hilbert é gerado por uma base ortonormal de três estados, $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$, que são todos auto-estados degenerados de um observável D com autovalores iguais a δ . A atuação do hamiltoniano H do sistema nos estados da base é:

$$H|1\rangle = \omega|1\rangle + \omega|3\rangle,$$

$$H|2\rangle = \omega|2\rangle + \alpha|3\rangle,$$

$$H|3\rangle = \omega|1\rangle + \alpha|2\rangle + \omega|3\rangle,$$

onde ω e α são constantes reais com dimensão de energia.

Resp: Até aqui ainda não houve nenhuma pergunta. Entretanto, já podemos escrever a representação matricial do observável D , já que foi dito que os três estados, $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$, são todos auto-estados degenerados de D . Assim, D é diagonal com todos elementos da diagonal iguais a δ , tal que $D|i\rangle = \delta|i\rangle$, $i = 1, 2, 3$:

$$D = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix}.$$

a) Escreva a matriz que representa H na base acima.

Resp: Os elementos de H na base acima são: $H_{ij} = \langle i|H|j\rangle$, assim:

$$H = \begin{pmatrix} \omega & 0 & \omega \\ 0 & \omega & \alpha \\ \omega & \alpha & \omega \end{pmatrix}.$$

b) O observável D pode ser medido simultaneamente com a energia?

Resp: Dois observáveis podem ser medidos simultaneamente se comutarem. Assim, vamos calcular $[D, H]$. Como podemos escrever $D = \delta \mathbf{1}$ onde $\mathbf{1}$ é a matriz identidade, fica claro que $[D, H] = 0$. Entretanto vamos comprovar isso com cálculo direto:

$$DH = \begin{pmatrix} \delta\omega & 0 & \delta\omega \\ 0 & \delta\omega & \delta\alpha \\ \delta\omega & \delta\alpha & \delta\omega \end{pmatrix}, \quad HD = \begin{pmatrix} \delta\omega & 0 & \delta\omega \\ 0 & \delta\omega & \delta\alpha \\ \delta\omega & \delta\alpha & \delta\omega \end{pmatrix},$$

ou seja, $[H, A] = 0$, e portanto o observável D pode ser medido simultaneamente com a energia.

c) Determine os autovalores e autovetores de H .

Resp: Para determinar os autovalores temos que resolver a equação característica: $\det[H - E] = 0$:

$$\det[H - E] = \begin{vmatrix} \omega - E & 0 & \omega \\ 0 & \omega - E & \alpha \\ \omega & \alpha & \omega - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (\omega - E)^3 - \omega^2(\omega - E) - \alpha^2(\omega - E) = 0.$$

Ou seja: $E = \omega$ é uma solução, e vamos chamá-la de $E_1 = \omega$. Os outros dois autovalores são determinados resolvendo a equação:

$$(\omega - E)^2 - \omega^2 - \alpha^2 = E^2 - 2\omega E - \alpha^2 = 0 \Rightarrow E = \omega \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2}.$$

Chamemos de E_2 e E_3 as soluções com sinais + e - respectivamente. Os autovetores, $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$ são dados pela equação:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Rightarrow \begin{pmatrix} \omega & 0 & \omega \\ 0 & \omega & \alpha \\ \omega & \alpha & \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \omega(a + c) = Ea \\ \omega b + \alpha c = Eb \\ \omega(a + c) + \alpha b = Ec \end{cases},$$

além disso, como $|\psi\rangle$ deve ser normalizado temos que $\sqrt{|a|^2 + |b|^2 + |c|^2} = 1$.

Para $E = E_1 = \omega$ temos que $a + c = a \Rightarrow c = 0$, e $\omega a + \alpha b = 0 \Rightarrow b = -\frac{\omega}{\alpha}a$.

Usando $\sqrt{|a|^2 + |b|^2 + |c|^2} = a \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\alpha}\right)^2} = 1 \Rightarrow a = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + \omega^2}}$. Assim:

$$|\psi_1\rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + \omega^2}}|1\rangle - \frac{\omega}{\sqrt{\alpha^2 + \omega^2}}|2\rangle, \quad E_1 = \omega.$$

Para $E = \omega \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2}$ temos que

$$\omega(a + c) = (\omega \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2})a \Rightarrow c = \pm \frac{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}{\omega} a \quad (53)$$

$$\omega(a + c) + \alpha b = (\omega \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2})c \Rightarrow \alpha b = (\omega \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2})c - \omega(a + c). \quad (54)$$

usando (53) em (54) temos:

$$\alpha b = (\omega \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2})c - (\omega \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2})a = (\omega \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2})(c - a).$$

Como $c = \pm \frac{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}{\omega} a \Rightarrow (a - c) = a(1 \mp \frac{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}{\omega})$, e portanto temos:

$$\alpha b = -(\omega \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2})(a - c) = -(\omega \pm \sqrt{\omega^2 + \alpha^2}) \left(\frac{\omega \mp \sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}{\omega} \right) a = -(\omega^2 - (\omega^2 + \alpha^2)) \frac{a}{\omega},$$

ou seja, $b = \alpha a / \omega$. Impondo a normalização temos finalmente que

$$\sqrt{|a|^2 + |b|^2 + |c|^2} = a \sqrt{1 + \frac{\alpha^2}{\omega^2} + \frac{\omega^2 + \alpha^2}{\omega^2}} = 1 \Rightarrow a = \frac{\omega}{\sqrt{2} \sqrt{\alpha^2 + \omega^2}}, \quad b = \frac{\alpha}{\sqrt{2} \sqrt{\alpha^2 + \omega^2}}, \quad c = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Assim:

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\omega}{\sqrt{\alpha^2 + \omega^2}}|1\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + \omega^2}}|2\rangle + |3\rangle \right), \quad E_2 = \omega + \sqrt{\omega^2 + \alpha^2},$$

$$|\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\omega}{\sqrt{\alpha^2 + \omega^2}}|1\rangle + \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 + \omega^2}}|2\rangle - |3\rangle \right), \quad E_3 = \omega - \sqrt{\omega^2 + \alpha^2}.$$

Neste ponto é importante notar que $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ e $|\psi_3\rangle$, autoestados de H , são também autoestados de D :

$$D|\psi_1\rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}D|1\rangle - \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}D|2\rangle = \delta|\psi_1\rangle,$$

já que $D|i\rangle = \delta|i\rangle$, $i = 1, 2, 3$. Analogamente temos $D|\psi_2\rangle = \delta|\psi_2\rangle$ e $D|\psi_3\rangle = \delta|\psi_3\rangle$. Assim, apesar dos estados da base não serem autoestados de H , D e H possuem um conjunto comum de autoestados, que são os autoestados de H , e podem ser medidos simultaneamente. Esse caso é diferente do discutido na texto porque D possui estados degenerados.

Veja que se o sistema se encontrar, por exemplo, no estado $|\psi_1\rangle$, uma medida de H fornece o valor E_1 com 100% de probabilidade. A medida sequencial de D não altera o sistema, o valor da medida será δ também com 100% de probabilidade. Esse é o significado de podermos fazer medidas simultâneas:

$$|\psi_1\rangle \xrightarrow{H(E_1)} |\psi_1\rangle \xrightarrow{D(\delta)} |\psi_1\rangle \xrightarrow{H(E_1)} |\psi_1\rangle$$

Já se o sistema se encontrar em $|1\rangle$ a medida de D fornece δ , com 100% de probabilidade, mas a medida sequencial de H pode levar a qualquer um de seus autovalores com probabilidades:

$$P_{E_1} = |\langle 1|\psi_1\rangle|^2 = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + \omega^2}, \quad P_{E_2} = |\langle 1|\psi_2\rangle|^2 = \frac{\omega^2}{2(\alpha^2 + \omega^2)}, \quad \text{e} \quad P_{E_3} = |\langle 1|\psi_3\rangle|^2 = \frac{\omega^2}{2(\alpha^2 + \omega^2)}.$$

Suponha que nessa medida de H se obtenha E_2 , então o sistema colapsará pra $|\psi_2\rangle$, e a partir daí qualquer medida de D ou H não altera mais o estado do sistema:

$$|1\rangle \xrightarrow{D(\delta)} |1\rangle \xrightarrow{H(E_2)} |\psi_2\rangle \xrightarrow{D(\delta)} |\psi_2\rangle$$

d) Se no instante $t = 0$ o sistema se encontra no estado

$$|\psi(t=0)\rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}|1\rangle - \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + \alpha^2}}|2\rangle,$$

encontre o estado $|\psi(t)\rangle$ do sistema no instante $t > 0$.

Resp: Como $|\psi(t=0)\rangle \equiv |\psi_1\rangle$, temos que $|\psi(t)\rangle$ é um estado estacionário:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_1 t/\hbar}|\psi_1\rangle = e^{-i\omega t/\hbar}|\psi_1\rangle.$$

6.2. Princípio da incerteza energia-tempo

Considere um operador Q que seja função de x , p e t : $Q = Q(x, p, t) \Rightarrow$

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \psi | Q | \psi \rangle = \langle \frac{\partial \psi}{\partial t} | Q | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial Q}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | Q | \frac{\partial \psi}{\partial t} \rangle.$$

Como da equação de Schrödinger temos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} H \psi \Rightarrow \\ \frac{d\langle Q \rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar} \langle H \psi | Q | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial Q}{\partial t} | \psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \psi | Q | H \psi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | (H Q - Q H) | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial Q}{\partial t} | \psi \rangle, \end{aligned}$$

ou seja,

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, Q] \rangle + \left\langle \frac{\partial Q}{\partial t} \right\rangle.$$

Assim, usando a Eq.(52), temos que:

$$\sigma_H^2 \sigma_Q^2 \geq \frac{1}{4} |\langle [H, Q] \rangle|^2 = \frac{1}{4} \hbar^2 \left| \frac{d\langle Q \rangle}{dt} - \left\langle \frac{\partial Q}{\partial t} \right\rangle \right|^2.$$

Para operadores que não dependam explicitamente do tempo, ou seja, operadores tais que $\frac{\partial Q}{\partial t} = 0$, temos que

$$\sigma_H^2 \sigma_Q^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \left| \frac{d\langle Q \rangle}{dt} \right|^2 \Rightarrow \sigma_H \sigma_Q \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d\langle Q \rangle}{dt} \right|. \quad (55)$$

Seja Δt o intervalo de tempo para que o valor esperado de um certo observável, $\langle Q \rangle$, mude por um desvio padrão, σ_Q . Ou seja:

$$\Delta t = \frac{\sigma_Q}{\left| \frac{d\langle Q \rangle}{dt} \right|}.$$

Chamando $\sigma_H = \Delta E$ e usando essas definições de Δt e ΔE na Eq.(55) temos finalmente que

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (56)$$

7. Exercício 9) da lista 2

9) (EUF 2017) Considere um sistema quântico cujo espaço de Hilbert é gerado por uma base ortonormal de três estados, $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$. Um estado genérico do sistema pode ser representado nessa base através de um vetor coluna $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$, onde x , y e z são números complexos. A hamiltoniana do sistema pode ser representada nessa mesma base como:

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & M_{23} \\ 0 & - & E_3 \end{pmatrix}.$$

a) Qual é o valor do único elemento da matriz H que está faltando? Qual é o valor da parte imaginária de E_3 ?

Resp: Como H é hermitiano o elemento faltante tem que ser $H_{32} = M_{23}^*$, e E_3 não tem parte imaginária.

b) Um certo observável A atua sobre os estados da base da seguinte forma:

$$A|1\rangle = 2|1\rangle,$$

$$A|2\rangle = 2|2\rangle,$$

$$A|3\rangle = |3\rangle,$$

Escreva a matriz que representa A nessa base. Esse observável pode ser medido simultaneamente com a energia? Justifique.

Resp: Como $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$ são autoestados de $A \Rightarrow A$ é diagonal:

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Veja que:

$$AH = \begin{pmatrix} 2E_1 & 0 & 0 \\ 0 & 2E_2 & 2M_{23} \\ 0 & M_{23}^* & E_3 \end{pmatrix}, \quad HA = \begin{pmatrix} 2E_1 & 0 & 0 \\ 0 & 2E_2 & M_{23} \\ 0 & 2M_{23}^* & E_3 \end{pmatrix},$$

ou seja, $[H, A] \neq 0$, e isso quer dizer que esses operadores não são compatíveis. Portanto A não pode ser medido simultaneamente com a energia.

c) Quais são os auto-valores de energia do sistema?

Resp: Para isso temos que resolver a equação característica: $\det[H - E] = 0$:

$$\det[H - E] = \begin{vmatrix} E_1 - E & 0 & 0 \\ 0 & E_2 - E & M_{23} \\ 0 & M_{23}^* & E_3 - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (E_1 - E)((E_2 - E)(E_3 - E) - |M_{23}|^2) = 0.$$

Ou seja: $E = E_1$ é uma solução. Os outros dois autovalores são determinados resolvendo a equação:

$$E^2 - E(E_2 + E_3) + E_2E_3 - |M_{23}|^2 = 0 \Rightarrow E = [(E_2 + E_3) \pm \sqrt{(E_2 + E_3)^2 - 4(E_2E_3 - |M_{23}|^2)}]/2.$$

d) Suponha que $E_1 = 1$, $E_2 = E_3 = 3$ e $M_{23} = 1$, e que o sistema seja preparado no instante $t = 0$ no estado $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$.

Encontre o estado em $t > 0$.

Resp: Nesse caso os autovalores são: $E = 1$ e $E = [6 \pm \sqrt{36 - 32}]/2 \Rightarrow E = 4$ e $E = 2$. Os autoestados $|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$

são dados pela equação:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 1 \\ 0 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} a = Ea \\ 3b + c = Eb \\ b + 3c = Ec \end{matrix}.$$

Além disso devemos ter $\sqrt{|a|^2 + |b|^2 + |c|^2} = 1$ para que o estado seja normalizado. Assim, as soluções são:

$$\begin{aligned} a = 1, b = c = 0 & \text{ Para } E = 1 \\ a = 0, b = c = \sqrt{\frac{1}{2}} & \text{ Para } E = 4 \\ a = 0, b = -c = \sqrt{\frac{1}{2}} & \text{ Para } E = 2. \end{aligned}$$

Com isso os autoestados e autovalores são:

$$|\psi_I\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, E_I = 1; \quad |\psi_{II}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, E_{II} = 2; \quad |\psi_{III}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, E_{III} = 4.$$

Como $|\psi(0)\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_{II}\rangle + |\psi_{III}\rangle)$, temos que

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-iE_{II}t/\hbar}|\psi_{II}\rangle + e^{-iE_{III}t/\hbar}|\psi_{III}\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ e^{-i2t/\hbar} + e^{-i4t/\hbar} \\ -e^{-i2t/\hbar} + e^{-i4t/\hbar} \end{pmatrix}.$$

8. Aula 6: Formalismo

8.1. Princípio da incerteza energia-tempo

Mostramos na aula passada que

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Como comentamos, esse princípio de incerteza foi usado por Yukawa para prever a existência de uma nova partícula, responsável pela interação nuclear forte. Se o alcance da interação está limitado ao tamanho do núcleo $\sim 1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$, a incerteza no tempo será dada pelo tempo que a partícula, virtual, pode viver, que será $\Delta t \sim 1 \text{ fm}/c$, onde se supõe que a partícula pode viajar com a velocidade máxima permitida: c . Usando a relação de incerteza e $\hbar = 6.58 \times 10^{-22} \text{ MeV s}$, temos:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta E \geq \frac{3 \times 10^8 \cdot 6.58 \times 10^{-22}}{2 \times 10^{-15}} \sim 100 \text{ MeV}.$$

Yukawa interpretou esse número como a massa (ou energia de repouso) da partícula trocada na interação nuclear forte. Nessa época não se conhecia nenhuma partícula com uma massa parecida com essa. A massa (ou energia de repouso) do próton e do elétron é aproximadamente, 1 GeV e 0.5 MeV , respectivamente. Yukawa chamou essa nova partícula de pión. O pión foi observado pela primeira vez em 1947, por uma equipe da Universidade de Bristol, no Reino Unido, que teve a participação do físico brasileiro César Lattes. A massa experimental do π^0 é $m_\pi = (134.9770 \pm 0.0005) \text{ MeV}/c^2$. Isso mostra como o uso do princípio de incerteza pode ser poderoso.

Outra aplicação do princípio da incerteza energia-tempo é na determinação da vida média de partículas. Considere, por exemplo, a partícula $\Delta(1232)$ cujo decaimento principal é: $\Delta(1232) \rightarrow p\pi$. Na Fig.1 vemos o histograma de todas as medidas da massa da partícula nesse decaimento. A largura dessa figura à meia altura é: $2\sigma \sim 120 \text{ MeV}/c^2$. Assim, a incerteza na energia pode ser estimada como: $\Delta E = \sigma c^2 \sim \frac{120}{2} \text{ MeV}$. Usando novamente a relação de incerteza temos:

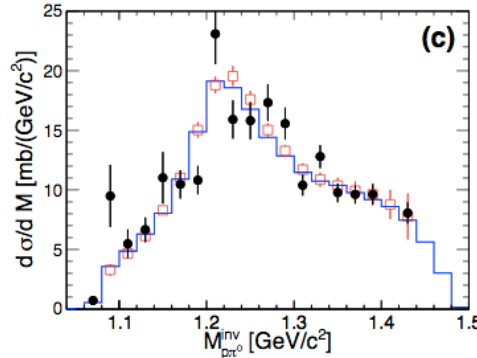


Figure 1: Histograma do número de medidas do decaimento $\Delta(1232) \rightarrow p\pi$ em função da energia.

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \Rightarrow \Delta t \geq \frac{6.58 \times 10^{-22}}{120} \sim 5 \times 10^{-24} \text{ s}.$$

O valor experimental para a meia vida da $\Delta(1232)$ é: $\tau = (5.63 \pm 0.14) \times 10^{-24} \text{ s}$, ou seja, concorda muito bem com a estimativa do princípio da incerteza.

8.2. Operadores hermitianos com espectro contínuo

Exemplos de operadores hermitianos com espectro contínuo são o operador posição: X , e o operador momento: $P = -i\hbar \frac{d}{dx}$. No caso do operador momento os autovalores, p , e as autofunções, $f_p(x)$, são determinados pela equação:

$$P f_p(x) = p f_p(x).$$

Usando a definição de P na equação acima temos:

$$P f_p(x) = -i\hbar \frac{df_p(x)}{dx} = p f_p(x) \Rightarrow \frac{df_p}{f_p} = \frac{i}{\hbar} p \Rightarrow f_p(x) = A e^{ipx/\hbar},$$

onde A é a constante de integração. Como não temos nenhuma condição de contorno para aplicar a $f_p(x)$, os autovalores, p , podem assumir qualquer valor real, ou seja, o espectro é contínuo. Em geral A é determinada impondo-se a normalização da autofunção. Entretanto, como comentado anteriormente, se o espectro de um operador hermitiano é contínuo, as autofunções não são normalizáveis. Veja que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f_{p'}^*(x) f_p(x) = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ix(p'-p)/\hbar} = |A|^2 2\pi\hbar \delta(p' - p),$$

onde $\delta(p' - p)$ na equação acima representa a função delta de Dirac, e fica claro que as autofunções não são normalizáveis. Porém, se escolhermos $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$, tal que

$$f_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}, \quad (57)$$

ficamos com:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f_{p'}^*(x) f_p(x) = \langle p' | p \rangle = \delta(p' - p), \quad (58)$$

onde introduzimos a notação de Dirac para representar as funções de onda: $f_p(x) \rightarrow |p\rangle$. A Eq.(58) mostra que recuperamos uma equação de normalização parecida com a que temos para as autofunções de espectro discreto: $\langle m | n \rangle = \delta_{mn}$, só que com a delta de Kronecker trocada pela delta de Dirac. Veja que a equação acima mostra claramente que as autofunções de P são ortogonais, já que para $p' \neq p \Rightarrow \langle p' | p \rangle = 0$, como esperado para as autofunções de um operador hermitiano. O conjunto dessas autofunções também forma um conjunto completo com a relação de completeza dada por:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp f_p^*(x) f_p(x') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{ip(x-x')/\hbar} = \delta(x - x'). \quad (59)$$

A única diferença entre a relação de completeza usual: $\sum_n \psi_n^*(x) \psi_n(x') = \delta(x - x')$, e a relação na Eq.(59) é que a somatória sobre os números quânticos n , representando os autovalores discretos, foi substituída pela integral sobre os autovalores contínuos p .

O fato do conjunto de autofunções $\{f_p(x)\}$ ser completo significa que qualquer função de módulo integrável pode ser expandida em termos dessas autofunções, ou seja, elas formam uma base. Assim, qualquer $\psi(x)$ pode ser escrita como:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp c(p) f_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp c(p) e^{ipx/\hbar}, \quad (60)$$

com $c(p) = \langle p | \psi \rangle$. Para provar essa relação vamos calcular diretamente $\langle p | \psi \rangle$ usando a expressão acima para $\psi(x)$:

$$\langle p | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx f_p^*(x) \psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx f_p^*(x) \int_{-\infty}^{\infty} dp' c(p') f_{p'}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp' c(p') \int_{-\infty}^{\infty} dx f_p^*(x) f_{p'}(x),$$

e, usando a Eq.(58) temos:

$$\langle p | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp' c(p') \delta(p - p') = c(p).$$

As autofunções do operador momento na Eq.(57) podem ainda ser escritas como:

$$f_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} (\cos(px/\hbar) + i \sin(px/\hbar)),$$

isso mostra que o comprimento de onda associado a essa função de onda é

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p}, \text{ já que o número de onda é } k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar}.$$

Essa relação entre p e λ : $p = h/\lambda$, é exatamente a relação partícula-onda proposta por de Broglie.

No caso do operador posição os autovalores, x_0 , e as autofunções, $f_{x_0}(x)$, são determinados pela equação:

$$Xf_{x_0}(x) = x_0f_{x_0}(x).$$

Como X é um operador número que dá a posição, x , da partícula, temos que $Xf_{x_0}(x) = xf_{x_0}(x)$. Portanto temos:

$$xf_{x_0}(x) = x_0f_{x_0}(x) \Rightarrow f_{x_0}(x) = \delta(x - x_0).$$

Ou seja, as autofunções do operador posição são as funções delta de Dirac.

Pode parecer estranho que as autofunções de X sejam as funções delta de Dirac. Por outro lado, sabemos que sempre que um observável é medido, o sistema colapsa para uma de suas autofunções, que no caso de medirmos C a autofunção tem que ser a $\delta(x - C)$, como representado na Fig. 2.

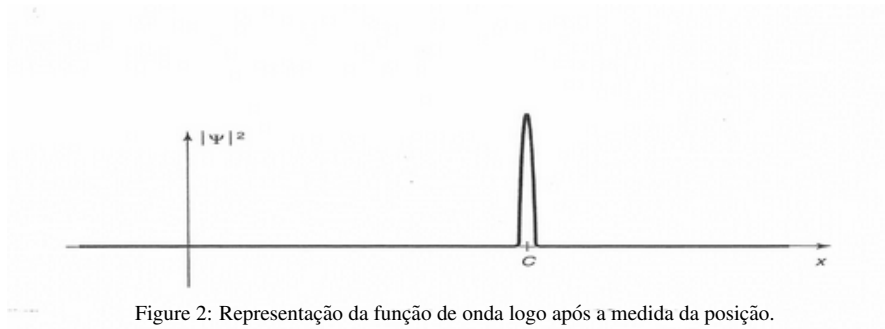


Figure 2: Representação da função de onda logo após a medida da posição.

8.3. Espaço de momento

Vimos que qualquer função $\psi(x)$ pode ser expandida em termos das autofunções, $f_p(x)$, de P :

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) f_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) e^{ipx/\hbar}, \quad (61)$$

com

$$\phi(p) = \langle p | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx f_p^*(x) \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ipx/\hbar} \psi(x). \quad (62)$$

Note que a Eq.(62) representa a transformada de Fourier de $\psi(x)$, e portanto a relação que determina $\psi(x)$ é simplesmente a transformada inversa de Fourier.

Se o sistema se encontrar no estado $|\psi\rangle$, a probabilidade de numa medida do momento obtermos o valor entre p e $p + dp$ é:

$$P_p = |\langle p | \psi \rangle|^2 dp = |\phi(p)|^2 dp.$$

Apesar das autofunções do momento não serem normalizáveis, $\phi(p)$ é normalizada se $\psi(x)$ for normalizada. É isso que garante a interpretação de densidade de probabilidade para $|\phi(p)|^2$. Para provar isso veja que:

$$\begin{aligned} |\phi(p)|^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx f_p^*(x) \psi(x) \int_{-\infty}^{\infty} dx' f_p(x') \psi^*(x') \Rightarrow \\ \int_{-\infty}^{\infty} dp |\phi(p)|^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx dx' \psi(x) \psi^*(x') \int_{-\infty}^{\infty} dp f_p^*(x) f_p(x') = \int_{-\infty}^{\infty} dx dx' \psi(x) \psi^*(x') \delta(x - x'), \end{aligned}$$

onde usamos a relação de completeza na Eq.(59). Assim, temos finalmente que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp |\phi(p)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2,$$

o que prova que $\phi(p)$ é normalizada se $\psi(x)$ for normalizada.

$\phi(p)$ é conhecida como **Função de onda no espaço de momento**. Tudo que fizemos até aqui envolve sempre a função de onda no espaço de posição. Entretanto, é possível também formular valores médios, usando a função de onda no espaço de momento. Nesse espaço o operador P é simplesmente o número p . Já, no espaço de momento, o operador posição é escrito em termos de uma derivada com relação a p . Para demonstrar isso vamos considerar o exercício 19) da lista 2:

19) Mostre que

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi^*(p) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \phi(p)$$

onde $\phi(p)$ é a função de onda no espaço dos momentos. A interpretação do resultado acima é de que no espaço dos momentos o operador posição é dado por

$$X = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$$

Resp: O valor esperado de X no estado $\psi(x)$ é:

$$\langle x \rangle = \langle \psi | x | \psi \rangle.$$

Usando a expressão dada na Eq.(61), podemos escrever

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) |p\rangle \Rightarrow \langle \psi | x | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' \phi^*(p') \phi(p) \langle p' | x | p \rangle.$$

Usando a expressão para $f_p(x)$ dada na Eq.(57) temos que:

$$\langle p' | x | p \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ip'x/\hbar} x e^{ipx/\hbar} = \frac{-i\hbar}{2\pi\hbar} \frac{\partial}{\partial p} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ixp'/\hbar} e^{ipx/\hbar} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \int_{-\infty}^{\infty} dx f_{p'}^*(x) f_p(x).$$

Usando agora a relação de ortogonalidade dada na Eq.(58), ficamos com:

$$\langle p' | x | p \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial p} (\delta(p - p')).$$

Assim,

$$\langle x \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' \phi^*(p') \phi(p) \frac{\partial}{\partial p} (\delta(p - p')).$$

Note que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) \frac{\partial}{\partial p} (\delta(p - p')) = - \int_{-\infty}^{\infty} dp \delta(p - p') \frac{\partial \phi(p)}{\partial p}.$$

Portanto

$$\langle x \rangle = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' \phi^*(p') \delta(p - p') \frac{\partial \phi(p)}{\partial p} = \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi^*(p) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \phi(p),$$

o que prova o enunciado do exercício. Assim, se $\phi(p)$ é interpretada como a função de onda no espaço de momento, segue que podemos interpretar o operador posição no espaço de momento como:

$$X = i\hbar \frac{\partial}{\partial p},$$

e com isso

$$\langle x \rangle = \langle \psi | x | \psi \rangle = \langle \phi_p | \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) | \phi_p \rangle. \quad (63)$$

A relação na Eq.(63) pode ser generalizada para o valor esperado de qualquer operador A :

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A_x | \psi \rangle = \langle \phi_p | A_p | \phi_p \rangle,$$

onde A_x e A_p representam a expressão do operador A no espaço de posição e no espaço de momento respectivamente. No caso do operador momento temos:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi^*(p) p \phi(p).$$

9. Aula 7: Exemplos de sistemas quânticos em uma dimensão

As soluções da equação de Schrödinger independente do tempo são de dois tipos: a) se existe uma região onde E , a energia total da partícula, é maior que o potencial, mas fora dessa região $V(x) > E$, a partícula ficará presa nessa região, e dizemos que essas soluções fornecem estados ligados; b) já se a energia da partícula é maior que o potencial numa região não confinada, nesse caso a partícula não fica presa a esse potencial, e chamamos esses estados de estados de espalhamento.

9.1. O potencial delta de Dirac

Como exemplo da solução da equação de Schrödinger em uma dimensão vamos considerar o caso de uma partícula sujeita a uma interação local, representada pela função delta de Dirac, que é definida como:

$$\delta(x-a) = \begin{cases} 0 & \text{se } x \neq a \\ \infty & \text{se } x = a \end{cases}, \quad \text{com } \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x-a) = 1, \quad \text{e } \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta(x-a) = f(a).$$

Se o potencial for dado por $V(x) = -\alpha\delta(x)$ (com α uma constante real e positiva com dimensão de energia vezes comprimento), isso significa que a partícula sujeita a esse potencial sente uma atração infinita, mas sómente no ponto $x = 0$. Nos outros pontos a interação é nula. Quais são os autovalores e autofunções do operador hamiltoniano nesse caso? A equação de Schrödinger, $H\psi = E\psi$, fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha\delta(x)\psi = E\psi. \quad (64)$$

Como em qualquer problema devemos sempre ter $E \geq V_{min}$, e como neste caso $V_{min} \rightarrow -\infty$, isso quer dizer que soluções com $E < 0$ são possíveis. Vamos mostrar que esse potencial produz tanto estados ligados, $E < 0$, quanto estados de espalhamento, $E > 0$.

Para $x \neq 0$ a Eq.(64) fica simplesmente

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi, \quad x \neq 0.$$

Supondo $E < 0$ temos que

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = k^2\psi \text{ para } x \neq 0, \quad \text{onde } k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} > 0. \quad (65)$$

As soluções de (65) são do tipo:

$$\psi(x) = Ae^{kx} + Be^{-kx},$$

e para que $\psi(x)$ seja normalizável devemos ter $A = 0$ para $x > 0$ e $B = 0$ para $x < 0$. Ou seja,

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{kx} & \text{se } x < 0 \\ Be^{-kx} & \text{se } x > 0 \end{cases}$$

Para que a interpretação de probabilidade faça sentido, $\psi(x)$ tem que ser contínua. Portanto temos que ter $A = B$ para que $\psi(x)$ seja contínua em $x = 0$. Assim

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{kx} & \text{se } x \leq 0 \\ Ae^{-kx} & \text{se } x \geq 0 \end{cases} \quad (66)$$

Integrando a Eq.(64) de $-\epsilon$ até ϵ temos que:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \delta(x)\psi(x) = E \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \psi(x).$$

Como $\psi(x)$ é contínua $\Rightarrow \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \psi(x) = 0$. Temos também que $\int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \delta(x)\psi(x) = \psi(0)$, para qualquer $\epsilon \neq 0$. Assim:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=\epsilon} - \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=-\epsilon} \right) = \alpha\psi(0).$$

Usando a expressão de $\psi(x)$ na Eq.(66) temos que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} -kAe^{-k\epsilon} = -kA, \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{d\psi}{dx} \Big|_{x=-\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} kAe^{k\epsilon} = kA.$$

Portanto, como $\psi(0) = A$ ficamos com:

$$\frac{\hbar^2}{m}kA = \alpha A \Rightarrow k = \frac{m\alpha}{\hbar^2} = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$$

ou seja

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}.$$

Assim, temos um único autovalor possível e um único estado ligado dado por

$$\psi(x) = Ae^{-\frac{m\alpha}{\hbar^2}|x|}.$$

A constante A é determinada impondo-se que $\int_{-\infty}^{\infty} dx|\psi(x)|^2 = 1, \Rightarrow$

$$|A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{2m\alpha}{\hbar^2}|x|} = 2|A|^2 \int_0^{\infty} dx e^{-\frac{2m\alpha}{\hbar^2}x} = 2|A|^2 \frac{\hbar^2}{2m\alpha} = 1,$$

ou seja (escolhendo A real e positiva) $A = \sqrt{m\alpha}/\hbar$.

Portanto o potencial delta de Dirac atrativo fornece um único estado ligado com:

$$\psi(x) = \frac{\sqrt{m\alpha}}{\hbar} e^{-\frac{m\alpha}{\hbar^2}|x|}, \quad e \quad E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}.$$

Vamos agora determinar os valores esperados: $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle p \rangle$ e $\langle p^2 \rangle$, nesse estado. Para isso vamos chamar $\lambda^2 = \frac{m\alpha}{\hbar^2}$, tal que

$$\psi(x) = \sqrt{\lambda} e^{-\lambda|x|}, \quad E = -\frac{\lambda\alpha}{2}.$$

Claramente

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) x \psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x) x \psi(x) = 0,$$

pois $\psi(x)$ é uma função real e par, e x é ímpar. Poderíamos aplicar o mesmo raciocínio para chegar a $\langle p \rangle = 0$, uma vez que $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$ também é ímpar (como x). Entretanto, como $\frac{d\psi}{dx}$ não é uma função contínua, devemos tomar cuidado. Vamos então fazer o cálculo diretamente:

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi \frac{d\psi}{dx} = -i\hbar \left(\psi^2 \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi \frac{d\psi}{dx} \right),$$

onde fizemos uma integral por partes. Como $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) \rightarrow 0$ temos que:

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi \frac{d\psi}{dx} = i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi \frac{d\psi}{dx} = -\langle p \rangle \Rightarrow \langle p \rangle = 0.$$

$\langle x^2 \rangle$:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^2 x^2 = 2\lambda \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-2\lambda x} = \frac{2\lambda}{4} \frac{d^2}{d\lambda^2} \int_0^{\infty} dx e^{-2\lambda x} = \frac{\lambda}{2} \frac{d^2}{d\lambda^2} \left(\frac{1}{2\lambda} \right) = \frac{1}{2\lambda^2} = \frac{\hbar^4}{2m^2\alpha^2}.$$

$\langle p^2 \rangle$:

No caso de $\langle p^2 \rangle$ o cálculo é um pouco mais complicado, já que ele envolve a derivada segunda de ψ :

$$\langle p^2 \rangle = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi \frac{d^2\psi}{dx^2},$$

e $\frac{d\psi}{dx}$ é descontínua. Entretanto, podemos usar um truque para calcular $\langle p^2 \rangle$ se lembramos que o operador energia cinética é $T = p^2/2m$. Assim: $\langle p^2 \rangle = 2m\langle T \rangle$. Além disso como $H = T + V$, podemos sempre obter $\langle T \rangle = \langle H \rangle - \langle V \rangle$ onde $V = -\alpha\delta(x)$. Claramente $\langle H \rangle = E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$, já que estamos calculando os valores esperados no autoestado de H . Assim:

$$\langle V \rangle = -\alpha \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x) \delta(x) \psi(x) = -\alpha\psi^2(0) = -\frac{m\alpha^2}{\hbar} = 2E.$$

Portanto temos que

$$\langle T \rangle = \langle H \rangle - \langle V \rangle = E - 2E = -E, \Rightarrow \langle p^2 \rangle = 2m\langle T \rangle = \frac{m^2\alpha^2}{\hbar^2}.$$

Veja que obtivemos $\langle T \rangle = -E > 0$, como devia.

Vamos agora considerar o caso em que $E > 0$. Nesse caso a Eq.(64) para $x \neq 0$ fica:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \text{ para } x \neq 0, \text{ onde } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0,$$

cujas soluções são do tipo:

$$\psi(x) = ae^{ikx} + be^{-ikx}, \quad a, b \text{ constantes,}$$

que é uma superposição de uma onda progressiva, e^{ikx} , e uma onda regressiva, e^{-ikx} . Imagine agora a situação em que uma onda progressiva, de amplitude A , vá de $x \rightarrow -\infty$ para $x = 0$. Ao chegar em $x = 0$ parte será refletiva (amplitude B) e parte será transmitida (amplitude C), como representado na Fig. 3.

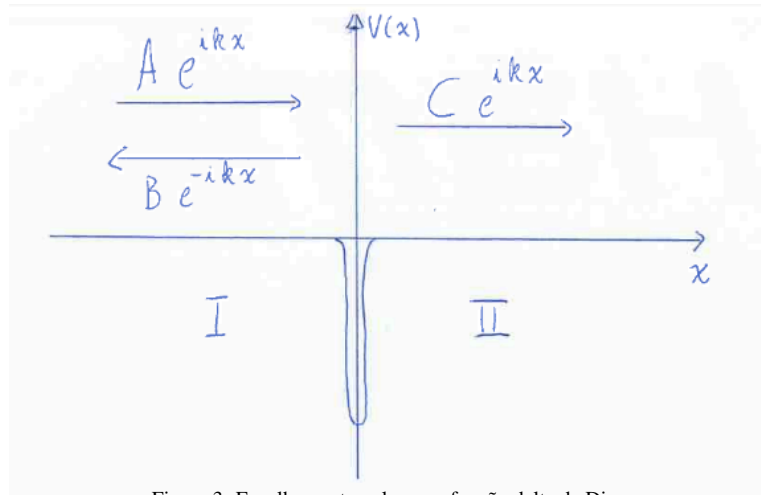


Figure 3: Espalhamento pelo poço função delta de Dirac.

Vamos chamar de região I a região com $x < 0$, e II a região com $x > 0$. Assim, a função de onda nessas duas regiões fica:

$$\psi(x) = \begin{cases} \psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & \text{para } x < 0 \\ \psi_{II}(x) = Ce^{-ikx} & \text{para } x > 0. \end{cases} \quad (67)$$

Como $\psi(x)$ é contínua $\Rightarrow \psi_I(0) = \psi_{II}(0)$, e temos $A + B = C$.

Integrando novamente a Eq.(64) de $-\epsilon$ até ϵ e impondo $\lim_{\epsilon \rightarrow 0}$ temos que:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \delta(x)\psi(x) \right] = E \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \psi(x),$$

onde o termo do lado direito é zero já que $\psi(x)$ é contínua. Temos também que $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \delta(x)\psi(x) = \psi(0) = A + B = C$. Assim:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\psi_{II}}{dx} \Big|_{x=\epsilon} - \frac{d\psi_I}{dx} \Big|_{x=-\epsilon} \right) = \alpha(A + B).$$

Usando a expressão de $\psi(x)$ na Eq.(67) temos que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{d\psi_{II}}{dx} \Big|_{x=\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} ikC e^{ik\epsilon} = ikC, \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{d\psi_I}{dx} \Big|_{x=-\epsilon} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} ik(Ae^{-ik\epsilon} - Be^{ik\epsilon}) = ik(A - B).$$

Usando $C = A + B$ ficamos com:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} ik(A + B - (A - B)) = \alpha(A + B) \Rightarrow -iB = \beta(A + B),$$

onde definimos

$$\beta = \frac{m\alpha}{k\hbar^2}.$$

Assim,

$$B = \frac{-\beta A}{i + \beta} = \frac{i\beta A}{1 - i\beta}, \quad C = A + B = \frac{A}{1 - i\beta}.$$

Os coeficientes de reflexão, R e transmissão, T , que dão, respectivamente, as probabilidades da onda ser refletida ou transmitida são definidos como:

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad T = \frac{|C|^2}{|A|^2},$$

o que fornece neste caso

$$R = \frac{\beta^2}{1 + \beta^2}, \quad T = \frac{1}{1 + \beta^2} \Rightarrow R + T = 1.$$

Lembrando que $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \Rightarrow \beta = \frac{m\alpha}{\hbar^2 k} = \frac{m\alpha}{\hbar \sqrt{2mE}}$ e portanto:

$$R = \frac{1}{1 + 2E\hbar^2/m\alpha^2}, \quad T = \frac{1}{1 + m\alpha^2/2E\hbar^2},$$

o que mostra que T cresce com E .

Não podemos esquecer que as funções de onda neste caso não são renormalizáveis, e portanto não descrevem estados físicos. Entretanto, combinações lineares delas podem descrever estados físicos, como no caso das autofunções do momento discutidas na aula passada.

Se ao invés de termos um potencial atrativo, o potencial fosse $V = +\alpha\delta(x)$, com $\alpha > 0$, a única diferença, é que não existiria a solução de estado ligado, e as soluções de espalhamento seriam as mesmas só com a troca $\alpha \rightarrow -\alpha$. Classicamente, se a energia da partícula é maior do que a barreira de potencial, sempre é possível haver transmissão. Assim, no caso da barreira δ de Dirac, não seria possível classicamente haver transmissão para nenhum valor de energia. Isso é o que chamamos de tunelamento quântico.

10. Aula 8: O oscilador harmônico

O potencial harmônico é um caso emblemático porque qualquer potencial que apresente um mínimo, pode sempre ser aproximado por um potencial harmônico em torno desse mínimo. Classicamente, uma partícula de massa m , sujeita a um potencial harmônico, que oscila com uma frequência ω tem a energia potencial dada por

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2.$$

Quanticamente para esse potencial a equação de Schrödinger independente do tempo é:

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi = E\psi. \quad (68)$$

Existe dois métodos completamente distintos de se resolver esse problema. Um é o método tradicional, através da solução da equação diferencial na Eq.(68). O outro é chamado de método algébrico. Vamos começar primeiro por este.

10.1. Método algébrico

Lembrando que p é o operador representado, no espaço das posições, por $-i\hbar \frac{d}{dx}$, podemos sempre escrever

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2m} (p^2 + (m\omega x)^2).$$

Veja que se $[x, p]$ fosse zero poderíamos fatorar $(p^2 + (m\omega x)^2) = (-ip + m\omega x)(ip + m\omega x)$. Entretanto, sabemos que $[x, p] = i\hbar$ e portanto

$$(-ip + m\omega x)(ip + m\omega x) = p^2 + (m\omega x)^2 + im\omega[x, p] = p^2 + (m\omega x)^2 - m\omega\hbar.$$

Assim podemos escrever

$$H = \frac{1}{2m} (m\omega\hbar + (-ip + m\omega x)(ip + m\omega x)).$$

Definindo os operadores:

$$\begin{aligned} a_+ &= \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(-ip + m\omega x), \\ a_- &= \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(ip + m\omega x), \end{aligned} \quad (69)$$

podemos escrever H como:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} (m\omega\hbar + 2m\hbar\omega a_+ a_-) \Rightarrow \\ H &= \hbar\omega \left(a_+ a_- + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \quad (70)$$

que tem uma forma compactamente linda. Veja que

$$a_+^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(ip^\dagger + m\omega x^\dagger), \text{ e como } p^\dagger = p, \quad x^\dagger = x \Rightarrow a_+^\dagger = a_-.$$

Analogamente temos $a_-^\dagger = a_+$. Ou seja, a_\pm não são operadores hermitianos. Entretanto,

$$(a_+ a_-)^\dagger = a_-^\dagger a_+^\dagger = a_+ a_-,$$

e, portanto, H é hermitiano.

O comutador de que a_- e a_+ é dado por:

$$[a_-, a_+] = \frac{1}{2m\hbar\omega} [ip + m\omega x, -ip + m\omega x] = \frac{1}{2m\hbar\omega} ([p, p] + im\omega[p, x] - im\omega[x, p] + (m\omega)^2[x, x]),$$

e usando $[p, p] = [x, x] = 0$, $[x, p] = -[p, x] = i\hbar$ temos que:

$$\begin{aligned} [a_-, a_+] &= \frac{-2im\omega}{2m\hbar\omega} [x, p] \Rightarrow \\ &[a_-, a_+] = 1. \end{aligned} \quad (71)$$

Como da relação de comutação em (71) temos $a_+a_- = a_-a_+ - 1$, usando isso em (70) podemos também escrever:

$$H = \hbar\omega \left(a_-a_+ - \frac{1}{2} \right). \quad (72)$$

Para calcular o comutador de H com a_+ vamos usar a Eq. (70) (lembre que o comutador de um operador com um número qualquer é sempre zero):

$$\begin{aligned} [H, a_+] &= \hbar\omega [a_+a_-, a_+] = \hbar\omega (a_+a_-a_+ - a_+a_+a_-) = \hbar\omega a_+ (a_-a_+ - a_+a_-) = \hbar\omega a_+ [a_-, a_+], \text{ como } [a_-, a_+] = 1 \Rightarrow \\ &[H, a_+] = \hbar\omega a_+. \end{aligned} \quad (73)$$

Analogamente:

$$[H, a_-] = -\hbar\omega a_-. \quad (74)$$

Vamos construir as soluções do problema usando esses comutadores. Assim, suponha que $|\psi\rangle$ seja uma solução de $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, com energia E . Aplicando o operador a_+ nessa equação temos:

$$a_+H|\psi\rangle = Ea_+|\psi\rangle \Rightarrow (Ha_+ - \hbar\omega a_+)|\psi\rangle = Ea_+|\psi\rangle,$$

onde usamos (73). Da equação acima resulta que

$$H(a_+|\psi\rangle) = (E + \hbar\omega)(a_+|\psi\rangle). \quad (75)$$

A Eq. (75) tem uma interpretação muito importante. Ela nos mostra que $(a_+|\psi\rangle)$ é também autoestado de H com autovalor $E + \hbar\omega$, ou seja, a ação de a_+ sobre $|\psi\rangle$ leva a outro autoestado com autovalor acrescido de $\hbar\omega$!

Analogamente temos que

$$a_-H|\psi\rangle = Ea_-|\psi\rangle \Rightarrow (Ha_- + \hbar\omega a_-)|\psi\rangle = Ea_-|\psi\rangle,$$

onde agora usamos o comutador em (74). Assim ficamos com:

$$H(a_-|\psi\rangle) = (E - \hbar\omega)(a_-|\psi\rangle). \quad (76)$$

Neste caso a ação de a_- sobre $|\psi\rangle$ leva a outro autoestado com autovalor diminuído de $\hbar\omega$.

Esses operadores são chamados de operadores escada: levantamento: a_+ , e abaixamento: a_- , já que eles levantam e abaixam os autovalores respectivamente.

Até aqui tudo que fizemos foi descobrir propriedades desses autoestados do oscilador harmônico: que dado um autoestado podemos obter outros com energia acrescida ou diminuída de um número inteiro de $\hbar\omega$ apenas pela aplicação sucessiva dos operadores de levantamento ou abaixamento, como representado na Fig. 4. Considere o autoestado $|\psi\rangle$, com autoenergia E . A operação sucessiva de a_+ sobre $|\psi\rangle$ leva a autoestados com energia $E + n\hbar\omega$ onde n representa o número de vezes que aplicamos a_+ sobre $|\psi\rangle$, como mostrado na Fig. 4. Analogamente, a operação sucessiva de a_- sobre $|\psi\rangle$ leva a autoestados com energia $E - n\hbar\omega$. Mas veja que para n consideravelmente alto, eventualmente poderíamos chegar a um valor de energia menor que zero, o que não é permitido, já que $E \geq V_{min} = 0$! Portanto,

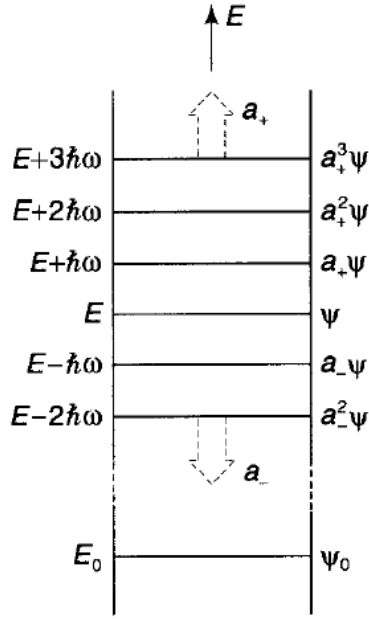


Figure 4: Ação dos operadores escada sobre $|\psi\rangle$.

deve existir uma energia mínima para o sistema, que chamaremos de E_0 , também representado na Fig. 4. Se $|\psi_0\rangle$ for o autoestado de H com energia E_0 , que chamaremos de estado fundamental, então devemos necessariamente ter:

$$a_-|\psi_0\rangle = 0. \quad (77)$$

Veja que

$$H|\psi_0\rangle = \hbar\omega\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\right)|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle, \quad \text{e como } a_-|\psi_0\rangle = 0 \Rightarrow \frac{\hbar\omega}{2}|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle,$$

ou seja,

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2},$$

que é a energia do estado fundamental! Com isso podemos descobrir a energia de todos os outros autoestados, ou seja:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Os autoestados são construídos à partir da aplicação de a_+ em $|\psi_0\rangle$:

$$|\psi_1\rangle = A_1 a_+ |\psi_0\rangle, \quad |\psi_2\rangle = A_2 (a_+)^2 |\psi_0\rangle, \dots, \quad |\psi_n\rangle = A_n (a_+)^n |\psi_0\rangle, \quad (78)$$

e $|\psi_0\rangle$ é determinado à partir da Eq. (77).

10.2. Autofunções do oscilador harmônico

Para determinar $|\psi_0\rangle$ vamos usar a definição de a_- , na Eq. (69), na Eq. (77):

$$a_-|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(ip + m\omega x)|\psi_0\rangle = 0,$$

como $p = -i\hbar\frac{d}{dx}$ temos

$$\hbar\frac{d\psi_0}{dx} + m\omega x \psi_0 = 0 \Rightarrow \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{m\omega}{\hbar} x dx \Rightarrow \psi_0(x) = A_0 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2},$$

onde A_0 é determinada impondo-se a condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi_0(x)|^2 = |A_0|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x^2} = 1 \Rightarrow |A_0|^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}.$$

Assim, o estado fundamental do oscilador harmônico quântico é dado, respectivamente, pela autofunção e autovalor:

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}, \quad E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (79)$$

todas outras autofunções podem ser determinadas pela aplicação sucessiva de a_+ nessa função, como dado em (78). Veja que por essa equação temos apenas que fazer derivadas sucessivas em $\psi_0(x)$ para obter as demais autofunções, e o maior trabalho fica na determinação da constante de normalização. Podemos, entretanto, usar um truque para obter essas autofunções já normalizadas que usaremos a seguir.

Na notação de Dirac representamos $\psi_n(x)$ por $|n\rangle$. Supondo que os autoestados $|n\rangle$ estejam normalizados para qualquer valor de n , e chamando $a_+|n\rangle = c_+|n+1\rangle$, temos que

$$\langle n|a_-a_+|n\rangle = \langle a_+n|a_+n\rangle, \quad \text{já que } a_-^\dagger = a_+ \Rightarrow \langle n|a_-a_+|n\rangle = |c_+|^2 \langle n+1|n+1\rangle = |c_+|^2.$$

Por outro lado, podemos, usando a Eq. (72), escrever $a_-a_+ = \frac{H}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}$. Assim

$$\langle n|a_-a_+|n\rangle = \left\langle n \left| \frac{H}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right| n \right\rangle = |c_+|^2,$$

e como $H|n\rangle = E_n|n\rangle = \hbar\omega(n + 1/2)|n\rangle$ temos

$$|c_+|^2 = \left(\frac{E_n}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) \langle n|n\rangle = (n+1) \Rightarrow c_+ = \sqrt{n+1}.$$

Ou seja, dado o autoestado $|n\rangle$ normalizado, o autoestado $|n+1\rangle$, também normalizado, é dado por:

$$a_+|n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (80)$$

Como exemplo vamos calcular $\psi_1(x)$:

$$a_+|0\rangle = |1\rangle \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (-ip + m\omega x)\psi_0(x) = \psi_1(x),$$

onde usamos a Eq. (69) na definição de a_+ . Usando $\psi_0(x)$ dado em (79) e $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$ ficamos com

$$\psi_1(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \left(-\hbar \frac{d}{dx} + m\omega x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} (m\omega x + m\omega x) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2},$$

ou seja, o primeiro estado excitado tem autofunção e autovalor dados por

$$\psi_1(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} x e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}, \quad E_1 = \frac{3\hbar\omega}{2}.$$

11. Aula 9: O oscilador harmônico

11.1. Operadores de levantamento e abaixamento

Mostramos que para o operador levantamento temos que

$$a_+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle.$$

Podemos também determinar a constante no caso do operador abaixamento: $a_-|n\rangle = c_-|n-1\rangle$. Para isso vamos calcular o sanduiche

$$\langle n|a_+a_-|n\rangle = \langle a_-|n|a_-|n\rangle = |c_-|^2 \langle n-1|n-1\rangle = |c_-|^2,$$

onde estamos supondo que os autoestados estejam normalizados. Usando $H = \hbar\omega(a_+a_- + 1/2)$ temos que

$$|c_-|^2 = \langle n|a_+a_-|n\rangle = \left\langle n \left| \frac{H}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right| n \right\rangle = \left(\frac{E_n}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \langle n|n\rangle = n,$$

onde usamos $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. Ou seja:

$$a_-|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle,$$

da onde fica claro que $a_-|0\rangle = 0$.

As relações

$$\begin{aligned} a_+|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \\ a_-|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle, \end{aligned} \tag{81}$$

são basicamente as relações mais importantes do oscilador harmônico quântico, e com elas podemos resolver quase todos problemas do oscilador harmônico quântico. Veja que

$$a_+a_-|n\rangle = \sqrt{n}a_+|n-1\rangle = \sqrt{n}\sqrt{n-1+1}|n\rangle = n|n\rangle,$$

e define-se o operador número como: $N = a_+a_-$, tal que $N|n\rangle = n|n\rangle$. Com isso H fica:

$$H = \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right).$$

Como exemplo do uso das relações na Eq. (81) vamos fazer um dos itens do problema 4) da lista 3: Determine $\langle x \rangle$ e $\langle x^2 \rangle$ no n -ésimo estado do oscilador harmônico.

Resp.: Para calcular isso, usando as definições na Eq. (69) podemos escrever:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a_+ + a_-),$$

e usando isso fica claro que

$$\langle x \rangle = \langle n|x|x\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n|a_+ + a_-|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n+1}\langle n|n+1\rangle + \sqrt{n}\langle n|n-1\rangle).$$

Como $\langle n|m\rangle = \delta_{mn}$ temos diretamente que $\langle x \rangle = 0$. Analogamente temos que

$$x^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} (a_+ + a_-)^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} (a_+^2 + a_+a_- + a_-a_+ + a_-^2) = \frac{\hbar}{2m\omega} (a_+^2 + a_-^2 + 2N + 1),$$

Onde usamos $[a_-, a_+] = 1$ e a definição do operador N dada acima. Assim,

$$\langle x^2 \rangle = \langle n|x^2|x\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n|(a_+^2 + a_-^2 + 2N + 1)|n\rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

onde usamos $\langle n|a_+^2|n\rangle = \langle n|a_-^2|n\rangle = 0$. Veja que desse resultado deduzimos diretamente que

$$\langle V\rangle = \frac{1}{2}m\omega^2\langle x^2\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{E_n}{2},$$

como classicamente. Escrevendo

$$p = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(a_+ - a_-),$$

e usando o mesmo procedimento é direto mostrar que $\langle p\rangle = 0$ e $\langle p^2\rangle = \hbar m\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \Rightarrow \langle T\rangle = \frac{\langle p^2\rangle}{2m} = \frac{E_n}{2}$. O resultado $\langle T\rangle = \langle V\rangle = E/2$ para o oscilador harmônico pode também ser deduzido diretamente do **Teorema do virial** (do latín “viris” que é a palavra para força ou energia) que diz que para estados estacionários:

$$2\langle T\rangle = \left\langle x\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle.$$

Como mais um exemplo vamos fazer o exercício 7) da lista 3:

7) (Q9 EUF 2016) Seja um oscilador com frequência ω , massa m e com hamiltoniano

$$H = (1/2 + N)\hbar\omega,$$

onde $N = a^\dagger a$ com $N|n\rangle = n|n\rangle$. Os operadores abaixamento e levantamento satisfazem:

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle.$$

Supondo que o oscilador esteja em um estado coerente $|z\rangle$ definido por

$$a|z\rangle = z|z\rangle,$$

responda:

a) Qual é o valor de $\langle z|N|z\rangle$ para $z = \frac{1}{2}\exp(i\pi/4)$, supondo que $|z\rangle$ esteja normalizado?

Resp.: Em primeiro lugar temos que notar que aqui é usada uma notação diferente, onde a_+ é chamado de a^\dagger e a_- é simplesmente a . Fora isso tudo é exatamente igual. Assim,

$$\langle z|N|z\rangle = \langle z|a^\dagger a|z\rangle = \langle az|az\rangle = |z|^2\langle z|z\rangle = \frac{1}{4},$$

se $|z\rangle$ esta normalizado.

b) Supondo que em $t = 0$ o oscilador esteja no estado fundamental $|0\rangle$, determine o estado no instante $t = 1/10$ s para $\omega = 5\pi\text{ s}^{-1}$.

Resp.: Se

$$|\psi(0)\rangle = |0\rangle \Rightarrow |\psi(t)\rangle = e^{-iE_0t/\hbar}|0\rangle, \quad \text{com} \quad E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{5\pi\hbar}{2},$$

assim, $-iE_0t/\hbar = -i\pi/4$ e portanto

$$|\psi(10^{-1}\text{s})\rangle = e^{-i\pi/4}|0\rangle.$$

c) Quanto vale c_n (como função de n e z) para que o estado coerente $|z\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n|n\rangle$ esteja normalizado? (Lembre-se que $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} x^n/n!$)

Resp.: Com $|z\rangle$ dado em termos da expansão em $|n\rangle$ temos:

$$a|z\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n a|n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \sqrt{n}|n-1\rangle \Rightarrow \langle m|a|z\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \sqrt{n}\langle m|n-1\rangle = c_{m+1} \sqrt{m+1}.$$

Por outro lado, pela definição de estado coerente acima temos que

$$\langle m|a|z\rangle = z\langle m|z\rangle = \sqrt{m+1}c_{m+1}.$$

Mas se $|z\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n|n\rangle$, sabemos que $c_n = \langle n|z\rangle$, ou seja

$$zc_m = \sqrt{m+1}c_{m+1} \Rightarrow c_{m+1} = \frac{z}{\sqrt{m+1}}c_m.$$

Essa é uma relação de recorrência que nos permite determinar todos coeficientes da expansão em termos de c_0 :

$$c_1 = zc_0, \quad c_2 = \frac{z}{\sqrt{2}}c_1 = \frac{z^2}{\sqrt{2}}c_0, \quad c_3 = \frac{z}{\sqrt{3}}c_2 = \frac{z^3}{\sqrt{3!}}c_0, \dots \Rightarrow c_n = \frac{z^n}{\sqrt{n!}}c_0.$$

Como queremos $|z\rangle$ normalizado $\Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1$, ou seja

$$1 = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = |c_0|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|z|^{2n}}{n!} = |c_0|^2 e^{|z|^2} \Rightarrow c_0 = e^{-|z|^2/2}, \quad \text{e portanto} \quad c_n = e^{-|z|^2/2} \frac{z^n}{\sqrt{n!}}.$$

d) Use o resultado do ítem anterior e calcule o valor numérico de $|\langle z'|z\rangle|^2$ para $z = \frac{1}{2} \exp(i\pi/4)$ e $z' = \frac{1}{4} \exp(i\pi/4)$.

Resp.: Para esses valores de z e $z' \Rightarrow |z|^2 = \frac{1}{4}$, $|z'|^2 = \frac{1}{16}$. Com $|z\rangle$ dado por

$$|z\rangle = e^{-|z|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle,$$

temos que

$$|z\rangle = e^{-1/8} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{in\pi/4}}{2^n \sqrt{n!}}|n\rangle, \quad |z'\rangle = e^{-1/32} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{in\pi/4}}{4^n \sqrt{n!}}|n\rangle \Rightarrow \langle z'|z\rangle = e^{-5/32} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-in\pi/4}}{4^m \sqrt{m!}} \frac{e^{in\pi/4}}{2^n \sqrt{n!}} \langle m|n\rangle,$$

e usando a ortonormalidade dos estados \Rightarrow

$$\langle z'|z\rangle = e^{-5/32} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{8^n n!} = e^{-5/32} e^{1/8} = e^{-1/32} \Rightarrow |\langle z'|z\rangle|^2 = e^{-1/16}.$$

11.2. Método analítico

Para resolver o oscilador harmônico quântico usando o método analítico partimos da equação de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\psi = E\psi, \quad (82)$$

e resolvemos ela diretamente. Para isso vamos definir a variável adimensional

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \Rightarrow \frac{d}{dx} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \frac{d}{d\xi}, \quad \frac{d^2}{dx^2} = \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2}{d\xi^2},$$

e usando isso em (82) temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{\hbar} \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar}{m\omega} \xi^2\psi = E\psi.$$

Multiplicando a equação acima por $(-2/\hbar\omega)$ temos

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\psi = -\frac{2E}{\hbar\omega}\psi,$$

e chamando

$$K = \frac{2E}{\hbar\omega} \Rightarrow \quad (83)$$

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = (\xi^2 - K)\psi. \quad (84)$$

Veja que no limite assintótico, $\xi \rightarrow \pm\infty$, a Eq. (84) fica simplesmente

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \xi^2\psi \Rightarrow \psi(\xi \rightarrow \pm\infty) \rightarrow e^{-\xi^2/2}.$$

Prova:

$$\frac{de^{-\xi^2/2}}{d\xi} = -\xi e^{-\xi^2/2} \Rightarrow \frac{d^2e^{-\xi^2/2}}{d\xi^2} = (-1 + \xi^2)e^{-\xi^2/2} \rightarrow \xi^2 e^{-\xi^2/2} \text{ quando } \xi \rightarrow \pm\infty.$$

Assim, seja

$$\psi(\xi) = h(\xi) e^{-\xi^2/2} \Rightarrow \quad (85)$$

$$\frac{d\psi}{d\xi} = (h' - \xi h)e^{-\xi^2/2}, \quad \frac{d^2\psi}{d\xi^2} = (h'' - 2h'\xi - h + \xi^2 h)e^{-\xi^2/2},$$

usando isso em (84)

$$(h'' - 2h'\xi - h + \xi^2 h)e^{-\xi^2/2} = (\xi^2 - K)he^{-\xi^2/2} \Rightarrow \\ h'' - 2\xi h' + (K - 1)h = 0.$$

Essa equação é conhecida como equação diferencial de Hermite.

12. Aula 10: Oscilador Harmônico: método analítico

Vamos resolver a equação diferencial de Hermite

$$h'' - 2\xi h' + (K - 1)h = 0, \quad (86)$$

usando o método da série de potências: suponha que possamos escrever (vamos usar a variável genérica x ao invés de ξ)

$$h(x) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j x^j, \quad (87)$$

usando isso em (86) temos:

$$\sum_{j=0}^{\infty} a_j j(j-1)x^{j-2} - 2 \sum_{j=0}^{\infty} a_j j x^j - (1-K) \sum_{j=0}^{\infty} a_j x^j = 0.$$

Veja que na primeira somatória podemos usar $\sum_{j=2}^{\infty}$ já que para $j = 0, 1$ os termos são nulos. Assim, fazendo a mudança de índice: $k = j - 2$ nessa somatória temos $\sum_{j=2}^{\infty} a_j j(j-1)x^{j-2} = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2}(k+1)(k+2)x^k$. Como esse índice é mudo, podemos chamá-lo novamente de j e reagrupar todas as somatórias na equação acima. Então

$$\sum_{j=0}^{\infty} [a_{j+2}(j+1)(j+2) - a_j(2j+1-K)]x^j = 0.$$

Como potências diferentes de x são funções independentes, a equação acima só pode ser verdadeira, para qualquer valor de x , se todos os coeficientes forem zero, ou seja:

$$[a_{j+2}(j+1)(j+2) - a_j(2j+1-K)] = 0 \Rightarrow a_{j+2} = \frac{2j+1-K}{(j+1)(j+2)} a_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (88)$$

Isso mostra que temos duas séries independentes: uma começando com a_0 , e só com potências pares de x , e outra começando com a_1 e com potências ímpares.

Vamos agora fazer o teste da razão para ver se essas séries são convergentes:

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{a_{j+2} x^{j+2}}{a_j x^j} \right| = \lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{(2j+1-K)x^2}{(j+1)(j+2)} \right| = \lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{x^2}{j} \right| \rightarrow 0, \quad (89)$$

para qualquer x . Entretanto, devemos lembrar que (veja Eq. (85)) $\psi(x) = h(x)e^{-x^2/2}$, e é o $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x)$ que tem que ir a zero. Vamos então olhar para a expansão de e^{x^2} :

$$e^{x^2} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(x^2)^j}{j!} = 1 + x^2 + \frac{x^4}{2!} + \frac{x^6}{3!} + \dots,$$

veja que para essa série o teste da razão fornece:

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{c_{j+2}}{c_j} \right| = \lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{x^{2j+2}}{(j+1)!} \frac{j!}{x^{2j}} \right| = \lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{x^2}{j} \right|, \quad (90)$$

ou seja, comparando as Eqs. (89) e (90) vemos que para $x \rightarrow \infty$, $h(x) \rightarrow e^{x^2}$ e, portanto, $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = h(x)e^{-x^2/2} \rightarrow e^{x^2/2} \rightarrow \infty!$

Assim, para que a solução da equação de Schrödinger, $\psi(x) = h(x)e^{-x^2/2}$, seja bem comportada no $\lim_{x \rightarrow \pm\infty}$ temos que truncar a série para $h(x)$ na Eq. (87), transformando a série num polinômio. Veja que esta é uma opção tremendamente criativa, já que um polinômio cresce mais devagar que qualquer exponencial e, dessa forma, se $h(x)$ for um polinômio $\Rightarrow \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = \lim_{x \rightarrow \pm\infty} h(x)e^{-x^2/2} \rightarrow 0$.

Observando a equação de recorrência em (88) vemos que é possível truncar a série se $K = 2n + 1$, para algum valor de n inteiro. Escolhendo $a_0 = 0$ para n ímpar e $a_1 = 0$ para n par, a série em (87) se torna um polinômio de grau n :

$$h(x) = H_n(x) = \sum_{j=0}^n a_j x^j, \quad (91)$$

com a_j obedecendo a relação de recorrência em (88) com $K = 2n + 1$. Veja que essa imposição sobre os valores possíveis de K para que as autofunções sejam normalizáveis determina também os autovalores do problema, já que de (83) $K = \frac{2E}{\hbar\omega}$. Assim

$$K = \frac{2E}{\hbar\omega} = 2n + 1 \Rightarrow E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

que são exatamente, como devia, os autovalores determinados pelo método algébrico. Assim, no caso do método analítico é o truncamento da série de potências que quantiza os autovalores! Isso pode parecer arbitrário, mas na verdade não é já que o truncamento da série é imposta por argumentos físicos, uma vez que queremos autofunções normalizáveis, e sem truncar a série não teríamos isso.

Vamos agora determinar todos os coeficientes da série à partir de a_n , o último coeficiente do polinômio, já que para $j = n$ em (88) com $K = 2n + 1$ temos:

$$a_{n+2} = \frac{2n + 1 - (2n + 1)}{(n + 1)(n + 2)} a_n = 0,$$

e, portanto, à partir daí todos coeficientes seguintes serão zero: $a_{n+4} = \frac{2n+5-(2n+1)}{(n+3)(n+4)} a_{n+2} = 0$, e assim sucessivamente. Isso mostra que a série foi realmente truncada.

Chamando $k = j + 2$ em (88) com $K = 2n + 1$ temos:

$$a_k = \frac{2k - 3 - (2n + 1)}{k(k - 1)} a_{k-2} \Rightarrow a_{k-2} = \frac{k(k - 1)}{2k - 4 - 2n} a_k,$$

ou seja, em termos de a_n temos

$$\begin{aligned} a_{n-2} &= \frac{n(n-1)}{2n-4-2n} a_n = -\frac{n(n-1)}{4} a_n, \\ a_{n-4} &= \frac{(n-2)(n-3)}{2(n-2)-4-2n} a_{n-2} = (-1)^2 \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1.4.2.4} a_n, \\ a_{n-6} &= \frac{(n-4)(n-5)}{2(n-4)-4-2n} a_{n-4} = (-1)^3 \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)}{1.4.2.4.3.4} a_n = (-1)^3 \frac{n!}{(n-6)! 4^3 3!} a_n, \end{aligned}$$

da onde podemos escrever

$$a_{n-2j} = (-1)^j \frac{n!}{(n-2j)! 2^{2j} j!} a_n.$$

Ou seja, usando essa relação em (91) temos

$$H_n(x) = a_n n! \sum_{j=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^j}{2^{2j} j! (n-2j)!} x^{n-2j},$$

onde $\lfloor n/2 \rfloor$ na somatória da equação acima representa o maior inteiro contido em $n/2$. Escolhendo $a_n = 2^n$ obtemos os polinômios de Hermite:

$$H_n(x) = n! \sum_{j=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{(-1)^j}{j! (n-2j)!} (2x)^{n-2j}. \quad (92)$$

Assim, como as autofunções do oscilador harmônico quântico são dadas por $\psi(x) = h(\xi) e^{-\xi^2/2}$ onde $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ e como para $K = \frac{2E}{\hbar\omega} = 2n + 1$ (com n um número inteiro) $h(\xi) = H_n(\xi)$, obtemos:

$$\psi_n(x) = A_n H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}, \quad (93)$$

onde A_n é a constante de normalização:

$$A_n = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}},$$

e os autovalores são dados por

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

Veja que para $n = 0 \Rightarrow H_0(x) = 1$ e portanto

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2},$$

que é exatamente o resultado obtido (de uma forma muito mais simples) através do método algébrico dado na Eq. (79). As demais autofunções podem ser obtidas diretamente de (93).

Os estados estacionários, soluções da equação de Schrödinger dependente do tempo, são dados por

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x)e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Assim, se no instante $t = 0$ o sistema se encontra no estado $\Psi(x, t = 0) = \sum_n c_n \psi_n(x)$, no instante $t > 0$ o sistema estará em

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \Psi_n(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

12.1. Mecânica quântica em três dimensões

Em três dimensões a equação de Schrödinger independente do tempo fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi = E\psi,$$

onde $\psi = \psi(\vec{r})$. Em coordenadas cartesianas, $\psi = \psi(x, y, z)$ e $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Como x , y e z são variáveis independentes \Rightarrow

$$[x, y] = [x, z] = [y, z] = 0,$$

e analogamente

$$[p_x, p_y] = [p_x, p_z] = [p_y, p_z] = 0,$$

onde

$$p_i = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}, \quad x_i = x, y, z \quad \text{e} \quad p_i = p_x, p_y, p_z \quad \text{para } i = 1, 2, 3.$$

Veja também que:

$$[x, p_y] = -i\hbar\left[x, \frac{\partial}{\partial y}\right] = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y}x\right) = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) = 0,$$

o mesmo valendo para $[x, p_z] = [y, p_z] = 0$. Assim, os únicos comutadores diferente de zero são: $[x, p_x] = i\hbar$, $[y, p_y] = i\hbar$ e $[z, p_z] = i\hbar$. De uma forma genérica podemos escrever

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [x_i, x_j] = [p_i, p_j] = 0, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (94)$$

que são as relações de comutação canônicas.

Como a relação

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle [H, Q] \rangle + \left\langle \frac{\partial Q}{\partial t} \right\rangle$$

é válida em qualquer número de dimensões, já que na sua demonstração só usamos a equação de Schrödinger dependente do tempo: $H\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$, com as relações de comutação canônicas dadas acima podemos ver que para $Q = \vec{r}$

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{r}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[H, \vec{r}]\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}), \vec{r}]\rangle = \frac{i}{2m\hbar}\langle[p^2, \vec{r}]\rangle, \text{ já que } [V(\vec{r}), \vec{r}] = 0 \text{ e } \frac{\partial\vec{r}}{\partial t} = 0.$$

Como $[p^2, \vec{r}] = \sum_{i=1}^3[p_i^2, \vec{r}] = \sum_{i=1}^3(p_i[p_i, \vec{r}] + [p_i, \vec{r}]p_i)$ e como $[p_i, \vec{r}] = \sum_{j=1}^3[p_i, x_j\hat{e}_j] = -i\hbar\sum_{j=1}^3\delta_{ij}\hat{e}_j = -i\hbar\hat{e}_i$, onde usamos a relação de comutação $[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$ e definimos o versor na direção i como $\hat{e}_i \Rightarrow$

$$[p^2, \vec{r}] = -i\hbar\sum_{i=1}^3(p_i\hat{e}_i + \hat{e}_i p_i) = -2i\hbar\vec{p}.$$

Assim, temos finalmente que

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{r}\rangle = \frac{\langle\vec{p}\rangle}{m},$$

analogamente

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle = -\langle\vec{\nabla}V\rangle, \text{ para } Q = \vec{p}.$$

Esses são o Teorema de Ehrenfest em três dimensões.

Como exemplo de sistema em três dimensões vamos começar com o:

12.1.1. Oscilador harmônico em três dimensões

Em três dimensões a equação de Schrödinger para o oscilador harmônico isotrópico é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2\psi = E\psi,$$

onde, em coordenadas cartesianas, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Usando o método da separação de variáveis podemos escrever $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$, e usando isso na equação de Schrödinger \Rightarrow

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(YZ\frac{d^2X}{dx^2} + XZ\frac{d^2Y}{dy^2} + XY\frac{d^2Z}{dz^2}\right) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)XYZ = EXYZ,$$

multiplicando essa equação por $\frac{1}{XYZ} \Rightarrow$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 y^2\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 z^2\right) = E.$$

Veja que cada um desses blocos entre parêntesis na equação acima é função de apenas uma variável, x , y e z na ordem. Como a soma desses três blocos leva a uma constante, E , e como essas variáveis, x , y e z , são independentes, isso só pode ser verdade se cada um dos blocos entre parêntesis for também constante. Assim, chegamos a três equações independentes

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 &= E_x, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 y^2 &= E_y, \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 z^2 &= E_z, \end{aligned} \tag{95}$$

com $E = E_x + E_y + E_z$. Veja que (95) fornece as equações para três osciladores harmônicos, um em cada direção, para os quais já conhecemos as soluções! Escrevendo genericamente a equação na direção x_i para a função $\psi_i(x_i)$ ($\psi_x(x) = X(x)$, $\psi_y(y) = Y(y)$, $\psi_z(z) = Z(z)$) com energia E_i temos

$$H_i\psi_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_i}{dx_i^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x_i^2\psi_i = E_i\psi_i.$$

Definindo os operadores levantamento e abaixamento em cada direção como $a_{i\pm} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\mp ip_i + m\omega x_i)$ temos, para cada uma das direções:

$$H_i|n_i\rangle = \hbar\omega\left(a_{i+}a_{i-} + \frac{1}{2}\right)|n_i\rangle = E_{n_i}|n_i\rangle, \text{ com } E_{n_i} = \hbar\omega\left(n_i + \frac{1}{2}\right), \quad n_i = 0, 1, 2, \dots$$

A ação dos operadores levantamento e abaixamento sobre os autoestados de H_i é dada por

$$a_{i+}|n_i\rangle = \sqrt{n_i+1}|n_i+1\rangle, \quad a_{i-}|n_i\rangle = \sqrt{n_i}|n_i-1\rangle.$$

A solução final para a autofunção do oscilador tridimensional é: $\Psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z)$ com

$$\psi_{n_i}(x_i) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^{n_i} n_i!}} H_{n_i}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x_i\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x_i^2},$$

onde $H_n(x)$ são os polinômios de Hermite. Os autovalores são:

$$E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \hbar\omega\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right), \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (96)$$

Na representação de Dirac temos simplesmente $|n_x n_y n_z\rangle = |n_x\rangle|n_y\rangle|n_z\rangle$. Veja que de (96) temos apenas um autoestado que não é degenerado: $|000\rangle$ com $E_{000} = 3\hbar\omega/2$. Todos os outros autoestados tem algum grau de degenerescência. Por exemplo, os estados $|100\rangle$, $|010\rangle$ e $|001\rangle$ são degenerados e têm $E_{(1)} = 5\hbar\omega/2$, onde o índice (1) representa $n_x + n_y + n_z$. Apesar desses autoestados serem degenerados, eles continuam sendo ortogonais. Como os produtos escalares devem ser feitos com os estados da mesma direção, ou seja: $\langle n_x n_y n_z | n'_x n'_y n'_z \rangle = \langle n_x | n'_x \rangle \langle n_y | n'_y \rangle \langle n_z | n'_z \rangle$, temos que $\langle 100 | 010 \rangle = \langle 1 | 0 \rangle \langle 0 | 1 \rangle \langle 0 | 0 \rangle = 0$ independente do fato de $\langle 0 | 0 \rangle = 1$. Analogamente, para os outros estados degenerados temos: $\langle 100 | 001 \rangle = \langle 010 | 001 \rangle = 0$.

Se o sistema se encontrar inicialmente numa combinação de estados degenerados, por exemplo: $|\psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|100\rangle + 2|010\rangle - |001\rangle)$, esse é um estado estacionário com $|\psi(t)\rangle = \frac{e^{-i5\omega t/2}}{\sqrt{6}}(|100\rangle + 2|010\rangle - |001\rangle)$, e numa medida de energia obteremos sempre $E = 5\hbar\omega/2$.

13. Exercício 13) da lista 3

13) (Q4 EUF 2019) A função de onda que descreve a dinâmica quântica unidimensional de uma partícula de massa m como função do tempo na presença de um potencial confinante é

$$\Psi(x, t) = C \left(x^2 - \frac{\hbar}{4am} \right) e^{-a[(mx^2/\hbar)+5it]},$$

onde C e a são constantes reais positivas com dimensões apropriadas.

a) Através de análise dimensional, determine a dimensão da constante C .

Resp: Como $\int dx |\psi(x)|^2 = 1 \Rightarrow \psi^2$ tem a dimensão de (comprimento) $^{-1}$ e, portanto, ψ tem a dimensão de (comprimento) $^{-1/2}$. Assim, Cx^2 tem dimensão de (comprimento) $^{-1/2}$ e como x tem dimensão de comprimento $\Rightarrow C$ tem dimensão de (comprimento) $^{-5/2}$.

b) A partícula está num autoestado de energia? Se sim, qual é o autovalor de energia correspondente? Justifique suas respostas.

Resp: Os estados estacionários, autoestados de energia, são da forma $\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$. Assim, como a função dada tem exatamente essa forma a partícula **está** num autoestado de energia. A energia é $E = 5a\hbar$ já que $-iEt/\hbar = -i5at$. Outra forma de ver isso é usando a equação de Schrödinger dependente do tempo que dá $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi \Rightarrow E = 5a\hbar$.

c) Determine os desvios padrão da posição x e do momento linear p da partícula, sabendo que os valores esperados de x^2 e p^2 para esse estado são $\langle x^2 \rangle = C^2 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{5}{32} \left(\frac{\hbar}{am} \right)^{7/2}$ e $\langle p^2 \rangle = 40 \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\hbar^2}{C^2} \left(\frac{am}{\hbar} \right)^{7/2}$. Os desvios padrão são consistentes com o princípio da incerteza? Justifique sua resposta.

Resp:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) x \Psi(x, t),$$

e como $\Psi(x, t)$ é uma função par em $x \Rightarrow \langle x \rangle = 0$. O mesmo pode ser dito de $\langle p \rangle$ uma vez que $p\Psi(x, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}$ é uma função ímpar e, portanto $\langle p \rangle = 0$. Assim,

$$\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = C \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{5}{32}} \left(\frac{\hbar}{am} \right)^{7/4}, \quad \sigma_p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \sqrt{40} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/4} \frac{\hbar}{C} \left(\frac{am}{\hbar} \right)^{7/4} \Rightarrow$$

$$\sigma_x \sigma_p = \sqrt{\frac{5 \cdot 40}{32}} \hbar = \frac{5}{2} \hbar > \frac{\hbar}{2}.$$

Portanto os desvios padrão são consistentes com o princípio da incerteza.

d) Determine a função energia potencial da partícula.

Resp:

$$H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi = E\Psi.$$

Com a função dada acima temos:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = C \left(2x - \frac{2am}{\hbar} x^3 + \frac{x}{2} \right) e^{-a[(mx^2/\hbar)+5it]} = C \left(\frac{5x}{2} - \frac{2am}{\hbar} x^3 \right) e^{-a[(mx^2/\hbar)+5it]},$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = C \left(\frac{5}{2} - \frac{6am}{\hbar} x^2 - \frac{5am}{\hbar} x^2 + \frac{4a^2 m^2}{\hbar^2} x^4 \right) e^{-a[(mx^2/\hbar)+5it]} = C \left(\frac{5}{2} - \frac{11am}{\hbar} x^2 + \frac{4a^2 m^2}{\hbar^2} x^4 \right) e^{-a[(mx^2/\hbar)+5it]}.$$

Usando isso na equação de Schrödinger com $E = 5a\hbar$ temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} C \left(\frac{5}{2} - \frac{11am}{\hbar} x^2 + \frac{4a^2 m^2}{\hbar^2} x^4 \right) e^{-a[(mx^2/\hbar)+5it]} + V(x) C \left(x^2 - \frac{\hbar}{4am} \right) e^{-a[(mx^2/\hbar)+5it]} = 5a\hbar C \left(x^2 - \frac{\hbar}{4am} \right) e^{-a[(mx^2/\hbar)+5it]}.$$

Como a exponencial e a constante C são comuns a todos os termos \Rightarrow

$$-\frac{5\hbar^2}{4m} + \frac{11a\hbar}{2}x^2 - 2a^2mx^4 - 5a\hbar x^2 + \frac{5\hbar^2}{4m} + V(x)\left(x^2 - \frac{\hbar}{4am}\right) = 0 \Rightarrow$$

$$V(x)\left(x^2 - \frac{\hbar}{4am}\right) = -\frac{a\hbar}{2}x^2 + 2a^2mx^4 = 2a^2mx^2\left(x^2 - \frac{\hbar}{4am}\right),$$

ou seja,

$$V(x) = 2a^2mx^2.$$

Esse é o potencial de um oscilador harmônico de frequência $\omega = 2a$. De fato, veja que para esse ω , $E_2 = \hbar\omega\left(2 + \frac{1}{2}\right) = 5a\hbar$, como obtido. Além disso, do exercício 12) da lista 3 voce deve ter obtido de:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

com $H_2(x) = 4x^2 - 2$, que

$$\psi_2(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \sqrt{2} \left(\frac{m\omega}{\hbar}x^2 - \frac{1}{2}\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2},$$

e usando $\omega = 2a \Rightarrow$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{2am}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \sqrt{8} \frac{am}{\hbar} \left(x^2 - \frac{\hbar}{4am}\right) e^{-\frac{am}{\hbar}x^2} = C \left(x^2 - \frac{\hbar}{4am}\right) e^{-\frac{am}{\hbar}x^2} \Rightarrow \psi_2(x, t) = C \left(x^2 - \frac{\hbar}{4am}\right) e^{-a[(mx^2/\hbar)+5it]}.$$

Como $\frac{am}{\hbar}$ tem dimensão de (comprimento)⁻² (já que o expoente na função exponencial tem que ser adimensional) fica fácil ver que de fato $C = \left(\frac{2am}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \sqrt{8} \frac{am}{\hbar}$ tem dimensão de (comprimento)^{-5/2}, como afirmado no ítem a).

14. Aula 11: Mecânica quântica em três dimensões

14.1. O poço quadrado infinito em três dimensões

Considere uma partícula que massa m que pode se mover livremente dentro de uma caixa cúbica de lados a . Esse é o problema de uma partícula sujeita a um potencial tipo poço quadrado infinito em três dimensões:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 < x < a, 0 < y < a, 0 < z < a \\ \infty & \text{nos outros pontos} \end{cases}$$

Desse potencial deduzimos que $\psi(x, y, z)$ tem que ser zero fora da caixa, ou seja: $\psi(x, y, z) = 0$ para $x < 0, x > a, y < 0, y > a, z < 0, z > a$. Isso nos leva às condições de contorno que devem ser impostas sobre a função de onda $\psi(x, y, z)$: $\psi(0, y, z) = \psi(x, 0, z) = \psi(x, y, 0) = 0$ e $\psi(a, y, z) = \psi(x, a, z) = \psi(x, y, a) = 0$, já que a função de onda deve ser uma função contínua. Assim, para os pontos dentro da caixa a equação de Schrödinger fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) = E\psi,$$

onde $E \geq V_{\min} = 0$. Usando o método da separação de variáveis podemos escrever $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$. Usando isso na equação acima e multiplicando essa equação por $-\frac{2m}{\hbar^2 XYZ} \Rightarrow$

$$\left(\frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} \right) + \left(\frac{1}{Y} \frac{d^2Y}{dy^2} \right) + \left(\frac{1}{Z} \frac{d^2Z}{dz^2} \right) = -\frac{2mE}{\hbar^2} = -k^2, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \geq 0.$$

Como no caso do oscilador harmônico em três dimensões, temos que cada um dos blocos entre parêntesis na equação deve ser constante. Assim, chegamos a três equações independentes

$$\frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} = -k_x^2, \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2Y}{dy^2} = -k_y^2, \quad \frac{1}{Z} \frac{d^2Z}{dz^2} = -k_z^2, \quad (97)$$

com $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. Das condições de contorno acima obtemos diretamente as condições de contorno para as funções X, Y, Z :

$$X(0) = 0, \quad Y(0) = 0, \quad Z(0) = 0 \quad (98)$$

$$X(a) = 0, \quad Y(a) = 0, \quad Z(a) = 0. \quad (99)$$

Como o problema é totalmente simétrico nas três direções, podemos resolver apenas uma direção, que é o poço quadrado infinito unidimensional, e a resposta final será o produto das três funções de onda, uma em cada direção. Assim, chamando genericamente a equação na direção x_i para a função $\psi_i(x_i)$ ($\psi_x(x) = X(x)$, $\psi_y(y) = Y(y)$, $\psi_z(z) = Z(z)$) temos para $0 < x_i < a$

$$\frac{d^2\psi_i}{dx_i^2} = -k_i^2 \psi_i \Rightarrow \psi_i(x_i) = A_i \cos k_i x_i + B_i \sin k_i x_i.$$

Usando as condições de contorno em (105) $\Rightarrow A_i = 0$. As condições de contorno em (106) fornecem:

$$\sin k_i a = 0 \Rightarrow k_i a = n_i \pi \Rightarrow k_i = \frac{n_i \pi}{a}, \quad n_i = 1, 2, \dots$$

Veja que $n_i = 0$ fornece $\psi_i(x) = 0$, que é a solução trivial, e por isso a solução com $n_i = 0$ não é considerada. Normalizando $\psi_i(x)$ temos

$$\int_0^a dx_i |\psi_i(x_i)|^2 = |B_i|^2 \int_0^a dx_i \sin^2(n_i \pi x_i / a) = 1.$$

Para resolver essa integral usamos a relação

$$\cos 2k_i x_i = \sin^2 k_i x_i - \cos^2 k_i x_i = 2 \sin^2 k_i x_i - 1 \Rightarrow \sin^2 k_i x_i = \frac{\cos 2k_i x_i + 1}{2},$$

assim

$$\int_0^a dx_i |\psi_i(x_i)|^2 = |B_i|^2 \frac{1}{2} \int_0^a dx_i (\cos(2n_i\pi x_i/a) + 1) = |B_i|^2 \frac{1}{2} \left(\frac{a \sin(2n_i\pi x_i/a)}{2n_i\pi} \Big|_0^a + a \right) = |B_i|^2 \frac{a}{2} = 1 \Rightarrow B_i = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Assim, temos finalmente as autofunções dadas por

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{a} \sin \frac{n_z \pi z}{a}, \quad n_i = 1, 2, \dots$$

Lembrando que $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = 2mE/\hbar^2$, os autovalores são

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_i = 1, 2, \dots$$

Podemos aqui também usar a notação de Dirac e representar as autofunções por $|n_x n_y n_z\rangle$.

Como no caso do oscilador harmônico tridimensional, apenas o estado fundamental é não degenerado com energia $E_{111} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$. O primeiro estado excitado tem energia $E_{(4)} = \frac{6\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$, onde (4) representa $n_x + n_y + n_z = 4$. Os autoestados degenerados são $|211\rangle$, $|121\rangle$ e $|112\rangle$, que são ortogonais.

Note que um sistema bidimensional em coordenadas cartesianas pode ser deduzido à partir do tridimensional apenas pela eliminação de uma das coordenadas, tanto no caso do poço infinito quanto no do oscilador harmônico.

14.2. Coordenadas esféricas

Em muitos problemas físicos temos um campo central que implica em $V(\vec{r}) = V(r)$, ou seja, o potencial depende apenas do módulo do vetor posição \vec{r} . Nesses casos é muito mais conveniente trabalhar em coordenadas esféricas. O laplaciano em coordenadas esféricas é dado por

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

A parte angular desse operador está associada com o operador momento angular ao quadrado L^2 . Para mostrar isso vamos começar o estudo do operador momento angular $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$.

14.3. Momento angular

Em coordenadas cartesianas

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = L_x \vec{i} + L_y \vec{j} + L_z \vec{k},$$

com

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x.$$

As componentes de \vec{L} satisfazem as seguintes relações de comutação:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y. \quad (100)$$

Prova:

$$[L_x, L_y] = [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] = [yp_z, zp_x] - [yp_z, xp_z] - [zp_y, zp_x] + [zp_y, xp_z].$$

Usando as relações de comutação canônicas: $[x_i, x_j] = [p_i, p_j] = 0$, $[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$, $i = 1, 2, 3$, vemos que só os comutadores $[yp_z, zp_x]$ e $[zp_y, xp_z]$ terão componentes não nulas $\Rightarrow [L_x, L_y] = [yp_z, zp_x] + [zp_y, xp_z]$. Usando $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$, $[A, BC] = B[A, C] + [A, B]C$ e as relações de comutação canônicas temos que $[yp_z, zp_x] = y[p_z, z]p_x = -i\hbar yp_x$ já que as outras componentes são nulas. Analogamente $[zp_y, xp_z] = x[z, p_z]p_y = i\hbar xp_y$. Assim

$$[L_x, L_y] = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z,$$

analogamente para os outros comutadores.

As relações de comutação das componentes do momento angular podem ser escritas esquematicamente como

$$[L_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k,$$

onde ε_{ijk} é o tensor antissimétrico de Levi-Civita:

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{se } i, j, k = 1, 2, 3 \text{ ou qualquer permutação simétrica desses índices} \\ -1 & \text{se } i, j, k = 1, 3, 2 \text{ ou qualquer permutação simétrica desses índices} \\ 0 & \text{nos outros casos} \end{cases}$$

No caso de $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ temos que $[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0$, ou compactamente $[L^2, \vec{L}] = 0$.

Prova: $[L^2, L_x] = [L_x^2, L_x] + [L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x]$, como $[L_x^2, L_x] = 0$ temos que $[L^2, L_x] = L_y[L_y, L_x] + [L_y, L_x]L_y + L_z[L_z, L_x] + [L_z, L_x]L_z$. Usando as relações de comutação em (100) $\Rightarrow [L^2, L_x] = i\hbar(-L_yL_z - L_zL_y + L_zL_y + L_yL_z) = 0$. Analogamente para as demais componentes de \vec{L} .

As relações de comutação:

$$[L_i, L_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k, \quad (101)$$

e

$$[L^2, \vec{L}] = 0 \quad (102)$$

são chamadas de **Álgebra do Momento Angular**. Quaisquer outros operadores que obedeçam à essa álgebra possuem propriedades semelhantes às que mostraremos a seguir.

14.3.1. Autofunções do momento angular: método algébrico

Analogamente ao que foi feito no caso do oscilador harmônico, vamos definir os operadores escada

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y.$$

Claramente $[L^2, L_{\pm}] = 0$. No caso de L_z temos

$$[L_z, L_{\pm}] = [L_z, L_x] \pm i[L_z, L_y] = i\hbar L_y \pm \hbar L_x = \pm\hbar(L_x \pm iL_y) = \pm\hbar L_{\pm},$$

ou seja

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm\hbar L_{\pm}. \quad (103)$$

Pela definição de L_{\pm} temos

$$L_x = \frac{L_+ + L_-}{2}, \quad L_y = \frac{L_+ - L_-}{2i} \Rightarrow L^2 = \frac{(L_+ + L_-)^2}{4} - \frac{(L_+ - L_-)^2}{4} + L_z^2.$$

Veja que $(L_+ \pm L_-)^2 = (L_+ \pm L_-)(L_+ \pm L_-) = L_+^2 \pm L_+L_- \pm L_-L_+ + L_-^2$, ou seja

$$L^2 = \frac{L_+L_- + L_-L_+}{2} + L_z^2.$$

15. Exercício 4) da lista 4

4) (Q3 EUF 2019) Considere o problema quântico de uma partícula de massa m que se movimenta no plano xy dentro de uma caixa bidimensional retangular, de forma que suas coordenadas x e y estão limitadas aos intervalos $0 \leq x \leq a$ e $0 \leq y \leq b$ (o potencial é nulo dentro da caixa e infinito fora).

a) Escreva a equação de Schrödinger independente do tempo para a função de onda da partícula.

Resp:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial y^2} + V(x, y) \Psi(x, y) = E \Psi(x, y), \quad \text{onde } V(x, y) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b \\ \infty & \text{nos outros pontos} \end{cases}$$

b) Encontre as autofunções e autovalores de energia. Para isso, escreva a solução na forma $\Psi_{n_x n_y}(x, y) = \psi_{n_x}(x) \varphi_{n_y}(y)$, sendo n_x e n_y números quânticos pertencentes aos números naturais não nulos N^* ($n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$). Normalize as autofunções $\Psi_{n_x n_y}(x, y)$.

Resp: Usando $\Psi(x, y) = \psi(x)\varphi(y)$ na equação acima temos para $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi(y) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \psi(x) \frac{d^2 \varphi(y)}{dy^2} = E \psi(x) \varphi(y). \quad (104)$$

Como $V(x, y) = \infty$ nos outros pontos $\Rightarrow \Psi(x, y) = 0$ fora dessa região, ou seja, isso nos fornece as condições de contorno:

$$\psi(0) = 0, \quad \varphi(0) = 0 \quad (105)$$

$$\psi(a) = 0, \quad \varphi(b) = 0. \quad (106)$$

Multiplicando a eq. (104) por $\frac{-2m}{\hbar^2 \psi(x) \varphi(y)}$ e chamando $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0$ já que como $V_{\min}(x, y) = 0$ as soluções possíveis terão necessariamente $E > 0$, temos

$$\frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -k^2 - \frac{1}{\varphi(y)} \frac{d^2 \varphi(y)}{dy^2}.$$

Como o lado esquerdo dessa equação é uma função apenas de x e o lado direito é uma função apenas de y , e como x e y são variáveis independentes, essa equação só tem solução se os dois lados forem iguais a uma constante que chamaremos de C . Assim ficamos com duas equações:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = C \psi(x), \quad (107)$$

$$\frac{d^2 \varphi(y)}{dy^2} = -(k^2 + C) \varphi(y), \quad (108)$$

As soluções de (107) são do tipo $(Ae^{\sqrt{C}x} + Be^{-\sqrt{C}x})$ se $C > 0$, ou $(A \sin \sqrt{-C}x + B \cos \sqrt{-C}x)$ se $C < 0$ com A e B constantes arbitrárias. Como pelas condições de contorno na eq. (105) queremos que $\psi(x)$ seja nula em dois pontos \Rightarrow só as soluções harmônicas servem. Assim, escolhendo $C = -k_x^2$ e $k^2 + C = k^2 - k_x^2 = k_y^2$, obtemos

$$\psi(x) = A \sin k_x x + B \cos k_x x, \quad \varphi(y) = D \sin k_y y + F \cos k_y y.$$

Imposto as condições de contorno em (105) $\Rightarrow B = F = 0$, ou seja, $\psi(x) = A \sin k_x x, \quad \varphi(y) = D \sin k_y y$. Vamos agora usar as condições de contorno em (106) \Rightarrow

$$\psi(a) = A \sin k_x a = 0 \Rightarrow k_x a = n_x \pi \Rightarrow k_x = \frac{n_x \pi}{a}, \quad n_x = 1, 2, \dots, \quad \text{e portanto } \psi_{n_x}(x) = A \sin(n_x \pi x / a), \quad 0 \leq x \leq a,$$

analogamente

$$\varphi(b) = D \sin k_y b = 0 \Rightarrow k_y b = n_y \pi \Rightarrow k_y = \frac{n_y \pi}{b}, \quad n_y = 1, 2, \dots, \quad \text{e portanto } \varphi_{n_y}(y) = D \sin(n_y \pi y / b), \quad 0 \leq y \leq b.$$

Assim $\Psi_{n_x n_y}(x, y) = AD \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b}$. Impondo a condição de normalização

$$\int_0^a dx \int_0^b dy |\Psi_{n_x n_y}(x, y)|^2 = 1 = |A|^2 |D|^2 \int_0^a dx \sin^2 \frac{n_x \pi x}{a} \int_0^b dy \sin^2 \frac{n_y \pi y}{b}.$$

Como $\int_0^1 dx \sin^2 n\pi x = 1/2 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$, $D = \sqrt{\frac{2}{b}}$ e portanto a função de onda normalizada é dada por

$$\Psi_{n_x n_y}(x, y) = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} & \text{para } 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b \\ 0 & \text{nos outros pontos} \end{cases}$$

Como

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = k_x^2 + k_y^2 = \frac{n_x^2 \pi^2}{a^2} + \frac{n_y^2 \pi^2}{b^2} \Rightarrow E_{n_x n_y} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right).$$

c) Suponha que agora no instante $t = 0$ a partícula encontra-se no estado dado por $\Phi(x, y) = C\Psi_{11}(x, y) + D\Psi_{12}(x, y)$, onde C e D são constantes reais. Que resultados poderiam ser obtidos em uma medida da energia da partícula nesse instante e quais as suas probabilidades?

Resp: Numa medida de energia nesse estado podemos encontrar $E_{11} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} \right)$ com probabilidade $\frac{|C|^2}{|C|^2 + |D|^2}$ ou $E_{12} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{4}{b^2} \right)$ com probabilidade $\frac{|D|^2}{|C|^2 + |D|^2}$.

d) O estado descrito pela função de onda do ítem c) é um estado estacionário? Em caso negativo encontre a função de onda $\Phi(x, y, t)$ para um instante $t > 0$ qualquer.

Resp: Como cada componente da função de onda em $\Phi(x, y)$ tem um valor diferente de energia, esse não é um estado estacionário.

$$\Phi(x, y, t) = C e^{-iE_{11}t/\hbar} \Psi_{11}(x, y) + D e^{-iE_{12}t/\hbar} \Psi_{12}(x, y),$$

com E_{11} e E_{12} dados na resposta do ítem c).

16. Aula 12: Momento angular: método algébrico

Como $[L^2, L_i] = 0 \Rightarrow L^2$ é compatível com todas as componentes de \vec{L} e pode ter autofunções comuns com elas. Entretanto $[L_i, L_j] \neq 0$ para $i \neq j$ e, portanto, podemos achar autofunções simultâneas de L^2 com apenas uma das componentes de \vec{L} . Vamos escolher a componente L_z . É por escolhermos L_z como a componente de \vec{L} que vamos achar autofunções simultâneas com as de L^2 que definimos os operadores L_{\pm} em termos de L_x e L_y :

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y \Rightarrow L_x = \frac{L_+ + L_-}{2}, \quad L_y = \frac{L_+ - L_-}{2i}. \quad (109)$$

Se a direção escolhida para as autofunções comuns fosse outra, os operadores L_{\pm} também seriam outros. Usando L_x e L_y em (109)

$$L^2 = \frac{L_+L_- + L_-L_+}{2} + L_z^2. \quad (110)$$

Nessa relação temos que tomar cuidado com a ordem com que L_+ e L_- aparecem, porque esses operadores não comutam. De fato

$$[L_+, L_-] = [L_x + iL_y, L_x - iL_y] = -i[L_x, L_y] + i[L_y, L_x],$$

onde já descartamos os comutadores que são nulos: $[L_i, L_i] = 0$. Usando o resultado em (100) temos que

$$[L_+, L_-] = 2\hbar L_z \Rightarrow \quad (111)$$

$$L_+L_- = L_-L_+ + 2\hbar L_z, \quad L_-L_+ = L_+L_- - 2\hbar L_z,$$

usando isso em (110) \Rightarrow

$$L^2 = L_+L_- - \hbar L_z + L_z^2 \Rightarrow L_+L_- = L^2 - L_z^2 + \hbar L_z, \quad (112)$$

$$L^2 = L_-L_+ + \hbar L_z + L_z^2 \Rightarrow L_-L_+ = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z. \quad (113)$$

Sejam $|\lambda\mu\rangle$ as autofunções simultâneas de L^2 e L_z tais que:

$$\begin{aligned} L^2|\lambda\mu\rangle &= \lambda|\lambda\mu\rangle, \\ L_z|\lambda\mu\rangle &= \mu|\lambda\mu\rangle. \end{aligned} \quad (114)$$

Veja que, usando $[L^2, L_{\pm}] = 0$ e (114) temos que

$$L^2(L_{\pm}|\lambda\mu\rangle) = L_{\pm}L^2|\lambda\mu\rangle = \lambda(L_{\pm}|\lambda\mu\rangle).$$

Essa equação nos diz que $(L_{\pm}|\lambda\mu\rangle)$ é autoestado de L^2 com o mesmo autovalor λ , ou seja, a ação de L_{\pm} sobre $|\lambda\mu\rangle$ não altera o valor de λ , autovalor de $L^2 \Rightarrow$

$$L_{\pm}|\lambda\mu\rangle = C|\lambda\mu'\rangle. \quad (115)$$

Por outro lado, usando (114) e (103)

$$L_z(L_{\pm}|\lambda\mu\rangle) = (L_{\pm}L_z \pm \hbar L_{\pm})|\lambda\mu\rangle = (\mu \pm \hbar)(L_{\pm}|\lambda\mu\rangle),$$

ou seja, $(L_{\pm}|\lambda\mu\rangle)$ é autoestado de L_z com autovalor $(\mu \pm \hbar) \Rightarrow$ a ação de L_{\pm} sobre $|\lambda\mu\rangle$ altera o autovalor de L_z em $\pm\hbar \Rightarrow$

$$L_{\pm}|\lambda\mu\rangle = C|\lambda(\mu \pm \hbar)\rangle. \quad (116)$$

Esses operadores são chamados de: $L_+ \rightarrow$ levantamento, e $L_- \rightarrow$ abaixamento, como indicado na Fig. 5.

Usando (112) podemos escrever

$$L_+L_-|\lambda\mu\rangle = (L^2 - L_z^2 + \hbar L_z)|\lambda\mu\rangle = (\lambda - \mu^2 + \hbar\mu)|\lambda\mu\rangle,$$

e fazendo o sanduiche dessa equação com $\langle\lambda\mu| \Rightarrow$

$$\langle\lambda\mu|L_+L_-|\lambda\mu\rangle = (\lambda - \mu^2 + \hbar\mu)\langle\lambda\mu|\lambda\mu\rangle = \lambda - \mu(\mu - \hbar),$$

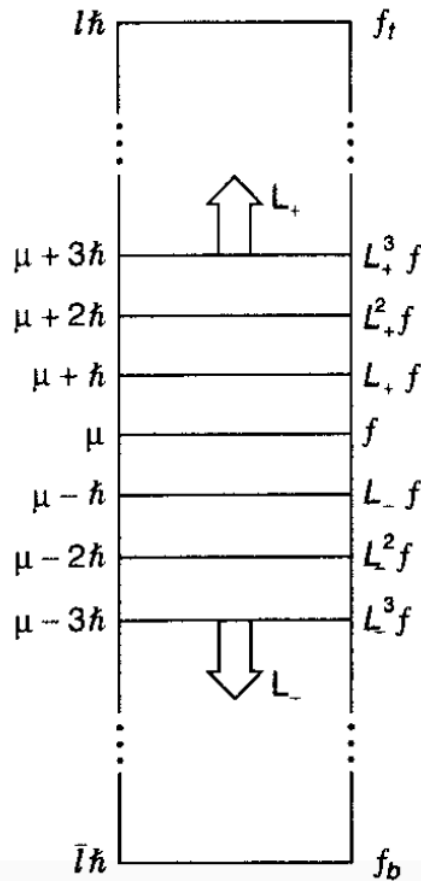


Figure 5: Ação dos operadores escada sobre as autofunções de L^2 e L_z : f , que na notação de Dirac são: $|\lambda\mu\rangle$.

onde estamos supondo os autoestado de L^2 e L_z ($|\lambda\mu\rangle$) normalizados. Como $L_+^\dagger = L_- \Rightarrow$

$$\lambda - \mu(\mu - \hbar) = \langle \lambda\mu | L_+ L_- | \lambda\mu \rangle = \langle L_+^\dagger (\lambda\mu) | L_- (\lambda\mu) \rangle = \langle L_- (\lambda\mu) | L_- (\lambda\mu) \rangle \geq 0,$$

já que a norma de qualquer estado é sempre positiva. Como $\lambda \geq 0$ (lembre que λ é autovalor do operador momento angular ao quadrado, L^2) essa equação nos diz que existe um $\mu_{min} < 0$ tal que

$$\mu_{min}(\mu_{min} - \hbar) = \lambda. \quad (117)$$

Analogamente, usando (113) temos que

$$L_- L_+ |\lambda\mu\rangle = (L^2 - L_z^2 - \hbar L_z) |\lambda\mu\rangle = (\lambda - \mu^2 - \hbar\mu) |\lambda\mu\rangle,$$

e fazendo o sanduiche dessa equação com $\langle \lambda\mu | \Rightarrow$

$$\langle \lambda\mu | L_- L_+ | \lambda\mu \rangle = (\lambda - \mu^2 - \hbar\mu) \langle \lambda\mu | \lambda\mu \rangle = \lambda - \mu(\mu + \hbar).$$

Como $L_-^\dagger = L_+ \Rightarrow$

$$\lambda - \mu(\mu + \hbar) = \langle \lambda\mu | L_- L_+ | \lambda\mu \rangle = \langle L_+ (\lambda\mu) | L_+ (\lambda\mu) \rangle \geq 0.$$

Agora essa equação nos diz que existe um $\mu_{max} > 0$ tal que

$$\mu_{max}(\mu_{max} + \hbar) = \lambda. \quad (118)$$

Igualando (117) com (118) temos que

$$\mu_{min}(\mu_{min} - \hbar) = \mu_{max}(\mu_{max} + \hbar) \Rightarrow \mu_{min} = -\mu_{max},$$

ou seja, os autovalores de L_z variam de $-\mu_{max}$ até μ_{max} de \hbar em \hbar . Assim, começando de $|\lambda \mu_{min}\rangle = |\lambda(-\mu_{max})\rangle \Rightarrow$

$$L_+ |\lambda \mu_{min}\rangle = C_1 |\lambda(-\mu_{max} + \hbar)\rangle,$$

$$L_+^2 |\lambda \mu_{min}\rangle = C_2 |\lambda(-\mu_{max} + 2\hbar)\rangle,$$

$$\vdots$$

$$L_+^n |\lambda \mu_{min}\rangle = C_n |\lambda(-\mu_{max} + n\hbar)\rangle = C_n |\lambda \mu_{max}\rangle, \quad (119)$$

supondo que para um dado valor de n vamos atingir μ_{max} , ou seja, $\mu_{min} + n\hbar = \mu_{max} \Rightarrow -\mu_{max} + n\hbar = \mu_{max} \Rightarrow$

$$\mu_{max} = \frac{n\hbar}{2} = l\hbar,$$

onde l é um número inteiro ou semi-inteiro já que n é inteiro. Como $\lambda = \mu_{max}(\mu_{max} + \hbar) = l\hbar(l\hbar + \hbar) \Rightarrow$

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1).$$

Chamando $\mu = m\hbar$ onde $-l \leq m \leq l$ e renomeando $|\lambda \mu\rangle = |l m\rangle \Rightarrow$

$$L^2 |l m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l m\rangle, \quad (120)$$

$$L_z |l m\rangle = m\hbar |l m\rangle, \quad (121)$$

$$L_{\pm} |l m\rangle = c_{\pm} |l m \pm 1\rangle, \quad (122)$$

com $l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ e $-l \leq m \leq l$ variando de 1 em 1.

Os coeficientes c_{\pm} podem ser determinados usando as relações nas Eqs. (112) e (113), como sugerido no exercício 5) da lista 4. Vamos, como exemplo, determinar c_- . Para isso usamos as Eqs. (112), (120) e (121) e supomos que os autoestados estejam normalizados. Assim:

$$\langle l m | L_+ L_- |l m\rangle = \langle l m | (L^2 - L_z^2 + \hbar L_z) |l m\rangle = (\hbar^2 l(l+1) - m^2 \hbar^2 + m\hbar^2) \langle l m | l m\rangle = \hbar^2 (l(l+1) - m(m-1)).$$

Como $L_{\pm}^{\dagger} = L_{\mp}$ e usando (122) \Rightarrow

$$\langle l m | L_+ L_- |l m\rangle = \langle L_- (l m) | L_- (l m)\rangle = |c_-|^2 \langle l m-1 | l m-1\rangle = |c_-|^2.$$

Comparando esses resultados temos que

$$|c_-|^2 = \hbar^2 (l(l+1) - m(m-1)) \Rightarrow c_- = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}.$$

Analogamente, mas começando com $\langle l m | L_- L_+ |l m\rangle$ obtemos $c_+ = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}$. Assim

$$L_{\pm} |l m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l m \pm 1\rangle. \quad (123)$$

Dessa equação é imediato obter que $-l \leq m \leq l$ já que $L_+ |l\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - l(l+1)} |l(l+1)\rangle = 0$ e $L_- |l-l\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) + l(-l-1)} |l(-l-1)\rangle = 0$.

Com os coeficientes na Eq. (123) determinados podemos calcular $L_x |l m\rangle$. Para isso usamos $L_x = (L_+ + L_-)/2$ e assim

$$L_x |l m\rangle = \frac{1}{2} (L_+ |l m\rangle + L_- |l m\rangle) = \frac{\hbar}{2} \left(\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |l m+1\rangle + \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l m-1\rangle \right),$$

o que mostra que de fato $|l m\rangle$ não é autoestado de L_x nem, analogamente, de L_y , para o qual obtemos

$$L_y |l m\rangle = \frac{1}{2i} (L_+ |l m\rangle - L_- |l m\rangle) = -\frac{i\hbar}{2} \left(\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |l m+1\rangle - \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l m-1\rangle \right).$$

Desses resultados é imediato obter que nos autoestados $|l m\rangle \Rightarrow \langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$, uma vez que $\langle l' m' | l m \rangle = \delta_{l'l} \delta_{m'm}$, ou seja, os autoestados de operadores hermitianos são ortogonais.

Como exemplo de aplicação vamos fazer o exercício 9) da lista 4:

9) Duas partículas de massa m estão ligadas às extremidades de uma barra rígida, sem massa, de comprimento a . O sistema é livre para girar em três dimensões em torno do centro, mas o ponto central é fixo.

a) Mostre que a hamiltoniana do sistema é dada por

$$H = \frac{L^2}{ma^2}.$$

Dica: expresse a energia cinética clássica em termos do momento angular total.

Resp.: Como não temos potencial e como temos duas partículas de massa m que se movimentam com velocidade $v \Rightarrow H = 2\left(\frac{mv^2}{2}\right) = mv^2$. O momento angular do sistema é $|\vec{L}| = 2mv\frac{a}{2} = amv \Rightarrow L^2 = a^2m^2v^2$, ou seja,

$$H = \frac{L^2}{ma^2}.$$

b) Quais são as auto-funções e as auto-energias desse sistema?

Resp.: As auto-funções desse sistema são as mesmas de L^2 , ou seja $|l m\rangle$ e temos

$$H|l m\rangle = \frac{1}{ma^2}L^2|l m\rangle = \frac{\hbar^2l(l+1)}{ma^2}|l m\rangle = E_l|l m\rangle.$$

ou seja, as auto-energias do sistema são dadas por $E_l = \frac{\hbar^2l(l+1)}{ma^2}$.

c) Qual é a degenerescência do l -ésimo nível de energia?

Resp.: Como $-l \leq m \leq l$ temos $2l+1$ estados degenerados para um dado l .

16.1. Autofunções do momento angular

Para determinarmos as autofunções, $|l m\rangle$, na notação de Schrödinger precisamos das expressões, em coordenadas esféricas, dos operadores L^2 , L_z e L_{\pm} . Para isso vamos escrever o operador $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}$ em coordenadas esféricas. Como em coordenadas esféricas

$$\vec{\nabla} = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\varphi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Rightarrow$$

$$\vec{L} = -\frac{i\hbar}{r^2 \sin \theta} \begin{vmatrix} \hat{r} & r \hat{\theta} & r \sin \theta \hat{\varphi} \\ r & 0 & 0 \\ \frac{\partial}{\partial r} & \frac{\partial}{\partial \theta} & \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \frac{i\hbar r}{r^2 \sin \theta} \left(\hat{\theta} r \frac{\partial}{\partial \varphi} - \hat{\varphi} r \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right),$$

ou seja

$$\vec{L} = i\hbar \left(\frac{\hat{\theta}}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} - \hat{\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right).$$

Dessa equação fica claro que: 1) \vec{L} depende apenas das coordenadas angulares e 2) a dimensão do momento angular é a mesma de \hbar que é energia \times tempo. Isso já tinha sido evidenciado pelos autovalores de L_z ($m\hbar$) e L^2 ($\hbar^2l(l+1)$).

Podemos escrever os versores $\hat{\theta}$ e $\hat{\varphi}$ em termos dos versores constantes das coordenadas cartesianas \vec{i} , \vec{j} , $\vec{k} \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \hat{\theta} &= \cos \theta \cos \varphi \vec{i} + \cos \theta \sin \varphi \vec{j} - \sin \theta \vec{k} \\ \hat{\varphi} &= -\sin \varphi \vec{i} + \cos \varphi \vec{j}, \end{aligned} \quad (124)$$

e com isso temos

$$\vec{L} = i\hbar \left[\left(\cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \vec{i} + \left(\cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \vec{j} - \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{k} \right],$$

o que nos permite identificar as componentes de \vec{L} em coordenadas esféricas como:

$$\begin{aligned} L_x &= i\hbar \left(\cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \\ L_y &= i\hbar \left(\cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (125)$$

Veja que L_z depende apenas de φ o que vai facilitar muito na determinação dessa parte das autofunções de L^2 e L_z .

Vamos chamar de $Y_l^m(\theta, \varphi)$ a notação de Schrödinger dos autoestados $|l m\rangle$: $Y_l^m(\theta, \varphi) = |l m\rangle$. Usando separação de variáveis podemos escrever $Y_l^m(\theta, \varphi) = P_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi)$. Com o resultado na Eq. (121): $L_z|l m\rangle = m\hbar|l m\rangle$ e a expressão de L_z em (125) temos que:

$$L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \Rightarrow -i\hbar P_{lm} \frac{d\Phi_m}{d\varphi} = m\hbar P_{lm} \Phi_m,$$

ou seja

$$\frac{d\Phi_m}{d\varphi} = im\Phi_m \Rightarrow \Phi_m = A e^{im\varphi}. \quad (126)$$

Impondo condições de periodicidade, ou seja, que $\Phi_m(\varphi + 2\pi) = \Phi_m(\varphi)$ obtemos que m deve ser inteiro! Veja que da análise feita através dos operadores L_{\pm} obtivemos que $-l \leq m \leq l$, $l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Entretanto a consideração da representação física do operador L_z impõe que m seja inteiro, e portanto, que l seja inteiro.

17. Aula 13: Autofunções do momento angular

Usando coordenadas esféricas obtivemos as expressões na Eq.(125):

$$\begin{aligned} L_x &= i\hbar \left(\cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} + \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} \right), \\ L_y &= i\hbar \left(\cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} - \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} \right), \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}, \end{aligned}$$

e dessas equações podemos determinar a expressão analítica dos operadores levantamento e abaixamento: $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$:

$$L_{\pm} = i\hbar \left(\cot\theta(\cos\varphi \pm i\sin\varphi) \frac{\partial}{\partial\varphi} + (\sin\varphi \mp i\cos\varphi) \frac{\partial}{\partial\theta} \right).$$

Como $(\cos\varphi \pm i\sin\varphi) = e^{\pm i\varphi} \Rightarrow$

$$L_{\pm} = i\hbar e^{\pm i\varphi} \left(\cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \mp i \frac{\partial}{\partial\theta} \right) = \pm \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} \pm i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \quad (127)$$

Com essa expressão, usando $|l m\rangle = Y_l^m(\theta, \varphi) = P_{lm}(\theta)e^{im\varphi}$, onde usamos o resultado obtido na Eq. (126), e lembrando que $L_{+}|l l\rangle = 0$ temos que:

$$L_{+}|l l\rangle = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) P_{ll}(\theta) e^{il\varphi} = 0 \Rightarrow \hbar e^{i(l+1)\varphi} \left(\frac{dP_{ll}}{d\theta} - l \cot\theta P_{ll} \right) = 0,$$

ou seja

$$\frac{dP_{ll}}{d\theta} = l \cot\theta P_{ll} \Rightarrow \frac{dP_{ll}}{P_{ll}} = l \frac{\cos\theta d\theta}{\sin\theta} = l \frac{d\sin\theta}{\sin\theta}.$$

Integrando dos dois lados temos

$$\ln P_{ll} = \ln(\sin^l \theta) + \text{cte} \Rightarrow P_{ll}(\theta) = A \sin^l \theta. \quad (128)$$

Juntando com o resultado em (126) obtemos

$$Y_l^l(\theta, \varphi) = A_l \sin^l \theta e^{il\varphi} = A_l (\sin\theta e^{i\varphi})^l. \quad (129)$$

A constante de normalização A_l é obtida impondo-se que as autofunções estejam normalizadas:

$$\int d\Omega |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 = 1. \quad (130)$$

Com os resultados nas Eqs. (129) e (130) podemos determinar todas as soluções com $m = l$. Na verdade podemos fazer muito mais que isso, porque podemos usar as expressões em (127) para determinar as outras soluções no multipletto. Como exemplo vamos fazer o **exercício 2) das lista 5**, que pede para determinar: a) $|0 0\rangle = Y_0^0(\theta, \varphi)$.

Resp. Usando o resultado em (129) $\Rightarrow Y_0^0(\theta, \varphi) = A_0$, e usando (130) \Rightarrow

$$\int d\Omega |Y_0^0(\theta, \varphi)|^2 = |A_0|^2 \int d\Omega = 4\pi |A_0|^2 = 1 \Rightarrow A_0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \text{ e, portanto } Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}.$$

b) $|1 \pm 1\rangle = Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi)$

Resp. de (129) $\Rightarrow Y_1^1(\theta, \varphi) = A_1 \sin\theta e^{i\varphi}$, e usando (130) \Rightarrow

$$\int d\Omega |Y_1^1(\theta, \varphi)|^2 = |A_1|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \sin^2\theta = |A_1|^2 2\pi \int_{-1}^1 dx (1-x^2) = |A_1|^2 2\pi \frac{4}{3} = 1 \Rightarrow A_1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}},$$

onde, por convenção, é escolhido o sinal negativo para A_1 . Com isso

$$Y_1^1(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}.$$

b) $|1\ 0\rangle = Y_1^0(\theta, \phi)$

Resp. Sabemos que $L_-|1\ 1\rangle = \hbar\sqrt{1(1+1)-1(1-1)}|1\ 0\rangle = \hbar\sqrt{2}|1\ 0\rangle$ e, portanto, $|1\ 0\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{2}}L_-|1\ 1\rangle$. Usando a expressão fornecida para L_- em (127) e o resultado acima temos:

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = -\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi}\right) = \sqrt{\frac{3}{16\pi}}(\cos\theta + \cos\theta) \Rightarrow$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta.$$

Desse resultado e usando $L_-|1\ 0\rangle = \hbar\sqrt{2}|1\ -1\rangle$ obtem-se

$$Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}.$$

17.1. O operador L^2

A expressão para L^2 pode ser obtida através de $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$, com as expressões de L_i dadas em (125), ou diretamente de L_{\pm} em (127), usando a Eq. (112): $L^2 = L_+L_- - \hbar L_z + L_z^2$. Vamos usar esta última, que é o **exercício 1 das lista 5**. Assim usando (127) temos que

$$\begin{aligned} L_+L_- &= -\hbar^2 e^{i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)e^{-i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \\ &= -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - i\frac{\partial\cot\theta}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} - i\cot\theta\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} + \cot\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta} - i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) + i\cot\theta\frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\theta} + \cot^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right). \end{aligned}$$

Como

$$\frac{\partial\cot\theta}{\partial\theta} = -\frac{1}{\sin^2\theta} \Rightarrow -i\frac{\partial\cot\theta}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi} - i\cot^2\theta\frac{\partial}{\partial\varphi} = -i\left(-\frac{1}{\sin^2\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta}\right)\frac{\partial}{\partial\varphi} = i\frac{\partial}{\partial\varphi} \Rightarrow$$

$$L_+L_- = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + i\frac{\partial}{\partial\varphi} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right),$$

que é a resposta do ítem a) do exercício 5. Como $L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \Rightarrow L_z^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$ e usando $L^2 = L_+L_- - \hbar L_z + L_z^2$ temos que

$$\begin{aligned} L^2 &= -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + i\frac{\partial}{\partial\varphi} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot^2\theta\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} - i\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + (\cot^2\theta + 1)\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \\ &= -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right), \end{aligned} \tag{131}$$

que é a demonstração do ítem b).

Lembrando que o laplaciano em coordenadas esféricas é dado por

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

usando a expressão em (131) podemos escrever

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}, \tag{132}$$

ou seja, conhecendo as autofunções de $L^2 \Rightarrow$ temos meio caminho andado na determinação das autofunções de H para um potencial central: $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$, já que as autofunções poderão ser separadas numa parte radial vezes a solução da parte angular, que são as autofunções de L^2 : $\psi(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$. Com isso

$$H\psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right)R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) + V(r)R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = ER(r)Y_l^m(\theta, \varphi).$$

Usando $L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1)Y_l^m(\theta, \varphi)$ e dividindo toda essa expressão por $Y_l^m(\theta, \varphi) \Rightarrow$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R(r) + V(r)R(r) = ER(r).$$

Em geral chama-se de potencial efetivo, V_{ef} , a combinação:

$$V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2},$$

e com isso a equação de Schrödinger tridimensional para um potencial central fica reduzida à uma equação unidimensional para a parte radial da função de onda dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right) + V_{ef}(r)R(r) = ER(r),$$

com $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ onde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são as autofunções do momento angular ao quadrado: $L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1)Y_l^m(\theta, \varphi)$.

Vamos fazer o **exercício 3 da lista 5** como exemplo de aplicação das autofunções de L^2 :

3) Considere uma partícula representada pela função de onda

$$\psi(x, y, z) = A(x + y + 2z)e^{-\alpha r},$$

onde A e α são constantes.

a) Qual o momento angular total da partícula?

Resp.: Para podermos responder a essa pergunta temos que escrever $\psi(x, y, z)$ em coordenadas esféricas, e expandi-la em termos das autofunções de L^2 . Assim temos:

$$\psi = A(x + y + 2z)e^{-\alpha r} = Ae^{-\alpha r}r(\sin\theta\cos\varphi + \sin\theta\sin\varphi + 2\cos\theta).$$

Veja que das autofunções da L^2 calculadas acima podemos escrever

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^0(\theta, \varphi), \quad \sin\theta(\cos\varphi + \sin\varphi) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\left((i+1)Y_1^{-1}(\theta, \varphi) + (i-1)Y_1^1(\theta, \varphi)\right),$$

ou seja

$$\psi = Ae^{-\alpha r}r\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\left((i+1)Y_1^{-1}(\theta, \varphi) + (i-1)Y_1^1(\theta, \varphi) + 2\sqrt{2}Y_1^0(\theta, \varphi)\right).$$

Como $L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1)Y_l^m(\theta, \varphi)$, e como todas componentes de $Y_l^m(\theta, \varphi)$ na expansão de ψ têm $l = 1 \Rightarrow$

$$L^2\psi = \hbar^2 1(1+1)\psi,$$

ou seja, o momento angular total da partícula é $l = 1$.

b) Numa medida de L_z , quais valores podemos obter e quais probabilidades?

Resp.: Como na na expansão de ψ temos componentes com $m = 0$, 1 e $m = -1 \Rightarrow$ numa medida de L_z podemos obter os valores \hbar , $-\hbar$ e 0 , já que $L_z Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi)$. As probabilidades são dadas pelos módulos ao quadrado dos coeficientes da expansão, tomando cuidado para que a soma de todos seja 1, ou seja,

$$P_{-1} = \frac{|i+1|^2}{C} = \frac{2}{C}, \quad P_1 = \frac{|i-1|^2}{C} = \frac{2}{C}, \quad P_0 = \frac{|2\sqrt{2}|^2}{C} = \frac{8}{C}, \quad \text{com } P_1 + P_{-1} + P_0 = \frac{2}{C} + \frac{2}{C} + \frac{8}{C} = \frac{12}{C} = 1 \Rightarrow C = 12.$$

Assim:

$$P_{-1} = P_1 = \frac{1}{6}, \quad P_0 = \frac{2}{3}.$$

18. Aula 14: Autofunções de L^2 : método analítico

Para determinar os autovalores e as autofunções de L^2 , à partir da expressão de L^2 em coordenadas esféricas, usamos a equação de autovetores e autovalores:

$$L^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 \lambda Y(\theta, \varphi), \quad \text{com } Y(\theta, \varphi) = P(\theta)e^{im\varphi},$$

onde estamos usando a solução obtida na Eq. (126) para as autofunções simultâneas com L_z : $L_z Y(\theta, \varphi) = m\hbar Y(\theta, \varphi)$, e deixamos explícito no autovalor, $\hbar^2 \lambda$, a dimensão de L^2 . Usando a expressão de L^2 em (131) temos:

$$L^2 Y(\theta, \varphi) = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) P(\theta)e^{im\varphi} = \hbar^2 \lambda P(\theta)e^{im\varphi},$$

o que permite escrever uma equação diferencial apenas para a variável θ :

$$\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) P(\theta) = -\lambda P(\theta).$$

Chamando $x = \cos \theta \Rightarrow dx = -\sin \theta d\theta$ temos:

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P = 0, \quad (133)$$

que é a equação associada de Legendre. Para o caso em que $m = 0$ essa equação é chamada de equação de Legendre, e vamos começar a resolver o problema por essa equação.

18.1. Polinômios de Legendre

Partindo de (133) com $m = 0$ temos a equação de Legendre:

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \lambda P = 0 \Rightarrow (1-x^2)P'' - 2xP' + \lambda P = 0. \quad (134)$$

Vamos usar o método da série de potências para resolver essa equação. Para isso supomos que a função $P(x)$ possa ser escrita como:

$$P(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n, \quad (135)$$

onde c_n são constantes a serem determinadas. Usando (135) em (134) temos

$$(1-x^2) \sum_{n=0}^{\infty} c_n n(n-1)x^{n-2} - 2 \sum_{n=0}^{\infty} c_n n x^n + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n = 0 \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} c_n n(n-1)x^{n-2} - \sum_{n=0}^{\infty} c_n (n(n-1) + 2n - \lambda)x^n = 0.$$

Na primeira dessas somatórias os termos com $n = 0$ e $n = 1$ não contribuem e, portanto, n pode começar de 2 nessa somatória. Assim, fazendo a mudança de índice: $j = n - 2 \Rightarrow \sum_{n=2}^{\infty} c_n n(n-1)x^{n-2} = \sum_{j=0}^{\infty} c_{j+2}(j+2)(j+1)x^j$. Com isso e chamando novamente $j = n$, já que o índice é mudo, podemos agrupar todos os termos numa única somatória:

$$\sum_{n=0}^{\infty} [c_{n+2}(n+2)(n+1) - c_n(n(n+1) - \lambda)] x^n = 0.$$

Como potências diferentes de x são funções independentes, a única forma da relação acima ser verdadeira para qualquer valor de x é se todos os coeficientes forem nulos, ou seja

$$c_{n+2}(n+2)(n+1) - c_n(n(n+1) - \lambda) = 0 \Rightarrow c_{n+2} = c_n \frac{n(n+1) - \lambda}{(n+2)(n+1)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Como no caso da equação de Hermite temos duas séries independentes: uma começando com a_0 e só com potências pares de x , e outra começando com a_1 e só com potências ímpares. A equação acima é chamada de relação de recorrência, e permite determinar todos os coeficientes dessas duas séries a partir de a_0 (série par) e de a_1 (série ímpar). Para ver se essas séries são convergentes vamos fazer o teste da razão:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{c_{n+2} x^{n+2}}{c_n x^n} \right| = \lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{n(n+1) - \lambda}{(n+2)(n+1)} \right|^2 |x^2| = |x|^2.$$

Assim, a série é convergente apenas se $|x| < 1$. Como usamos $x = \cos \theta \Rightarrow |x| \leq 1$, isso mostra que existe uma indeterminação sobre a convergência da série para os pontos $x = \cos \theta = \pm 1$. Portanto, para termos uma solução convergente em todo domínio da variável: $-1 \leq x \leq 1$, temos que truncar a série!

Da relação de recorrência:

$$c_{n+2} = c_n \frac{n(n+1) - \lambda}{(n+2)(n+1)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (136)$$

vemos que é possível truncar a série se $\lambda = l(l+1)$ para um dado valor de l inteiro, o que determina os autovalores de L^2 : $\hbar^2 \lambda = \hbar^2 l(l+1)$, como obtido no método algébrico. Novamente é o truncamento da série, necessária para que a solução valha em todo domínio da variável, que quantiza o problema. Assim, para $\lambda = l(l+1)$, existe sempre uma solução polinomial válida para $-1 \leq x \leq 1$. Para l par escolhemos $a_1 = 0$, e para l ímpar escolhemos $a_0 = 0$ o que nos fornecerá apenas um polinômio de ordem l como solução. Para essa escolha de λ a relação de recorrência em (136) fica

$$c_{n+2} = c_n \frac{n(n+1) - l(l+1)}{(n+2)(n+1)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, (l-2).$$

Veja que não precisamos incluir $n = l$ nessa relação porque para $n = l \Rightarrow c_{l+2} = 0$, e a partir daí todos demais coeficientes são nulos. Chamando $k = n + 2 \Rightarrow$

$$c_k = c_{k-2} \frac{(k-2)(k-1) - l(l+1)}{k(k-1)} \Rightarrow c_{k-2} = c_k \frac{k(k-1)}{(k-2)(k-1) - l(l+1)}, \quad k = 2, 3, \dots, l,$$

e agora podemos determinar todos os coeficientes a partir de c_l , o último coeficiente da série, ou seja,

$$\begin{aligned} c_{l-2} &= c_l \frac{l(l-1)}{(l-2)(l-1) - l(l+1)} = c_l \frac{l(l-1)}{l^2 - 3l + 2 - l^2 - l} \Rightarrow c_{l-2} = -\frac{l(l-1)}{2(2l-1)} c_l, \\ c_{l-4} &= c_{l-2} \frac{(l-2)(l-3)}{(l-4)(l-3) - l(l+1)} = \frac{(l-2)(l-3)}{-8l + 12} c_{l-2} = -\frac{(l-2)(l-3)}{4(2l-3)} c_{l-2} \Rightarrow c_{l-4} = (-1)^2 \frac{l(l-1)(l-2)(l-3)}{2 \cdot 2^2 (2l-3)(2l-1)} c_l, \\ c_{l-6} &= c_{l-4} \frac{(l-4)(l-5)}{(l-6)(l-5) - l(l+1)} = \frac{(l-4)(l-5)}{-12l + 30} c_{l-4} \Rightarrow c_{l-6} = (-1)^3 \frac{l(l-1)(l-2)(l-3)(l-4)(l-5)}{2 \cdot 3 \cdot 2^3 (2l-5)(2l-3)(2l-1)} c_l, \end{aligned}$$

o que nos permite escrever

$$c_{l-2j} = \frac{(-1)^j}{2^j j!} \frac{l!}{(l-2j)!} \frac{(2l - (2j+1))!!}{(2l-1)!!} c_l.$$

Legendre escolheu $c_l = \frac{(2l-1)!!}{l!}$ e com isso

$$c_{l-2j} = \frac{(-1)^j}{2^j j!} \frac{l!}{(l-2j)!} \frac{(2l-2j-1)!! (2l-1)!!}{(2l-1)!! l!} = \frac{(-1)^j (2l-2j-1)!!}{2^j j! (l-2j)!}.$$

Como

$$(2l-2j-1)!! = \frac{(2l-2j)!}{(2l-2j)!!} = \frac{(2l-2j)!}{2^{l-j} (l-j)!} \Rightarrow c_{l-2j} = \frac{(-1)^j}{2^j j!} \frac{(2l-2j)!}{(l-2j)! (l-j)!},$$

os **Polinômios de Legendre** são dados por

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l} \sum_{j=0}^{\lfloor l/2 \rfloor} \frac{(-1)^j}{j!} \frac{(2l-2j)!}{(l-2j)! (l-j)!} x^{l-2j}. \quad (137)$$

Dessa equação temos que:

$$P_0(x) = 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}.$$

Veja que nesses três casos temos $P_l(1) = 1$, $l = 0, 1, 2$. Na verdade essa é uma propriedade geral dos polinômios de Legendre: $P_l(1) = 1$, para qualquer l . Além disso, como esses polinômios são pares ou ímpares de acordo com $l \Rightarrow P_l(-1) = (-1)^l$, o que fornece $P_{2l+1}(0) = 0$, $l = 0, 1, 2, \dots$

Existe uma forma bastante simples de representar os polinômios de Legendre que é a **Fórmula da Rodrigues**:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l. \quad (138)$$

Pra provar isso usamos o teorema do binômio para escrever

$$(x^2 - 1)^l = \sum_{j=0}^l (-1)^j (x^2)^{l-j} \frac{l!}{j!(l-j)!}.$$

Com isso temos que

$$\frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l = \sum_{j=0}^l (-1)^j \frac{l!}{j!(l-j)!} \frac{d^l}{dx^l} x^{2(l-j)}.$$

Como os termos que contribuem nessa derivada são apenas aqueles com $j < [l/2]$, uma vez que $\frac{d^n}{dx^n} x^{n-k} = 0$ para $k \leq n$, a somatória pode ser restrita a esse intervalo: $0 \leq j \leq [l/2]$. Como

$$\frac{d^l}{dx^l} x^{2l-2j} = (2l-2j)(2l-2j-1)(2l-2j-2)\dots(2l-2j-l+1)x^{2l-2j-l} = \frac{(2l-2j)!}{(l-2j)!} x^{l-2j} \Rightarrow$$

$$\frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l = \sum_{j=0}^{[l/2]} (-1)^j \frac{l!}{j!(l-j)!} \frac{(2l-2j)!}{(l-2j)!} x^{l-2j} = 2^l l! P_l(x),$$

o que demonstra a expressão em (138).

18.2. Polinômios associados de Legendre

Vamos agora resolver a equação associada de Legendre na Eq. (133):

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P = 0 \Rightarrow (1-x^2)P'' - 2xP' + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P = 0, \quad (139)$$

onde já usamos $\lambda = l(l+1)$. Existe um truque que nos permite resolver essa equação sem usar o método da série de potências. Ele consiste em usar

$$P(x) = (1-x^2)^{m/2} u(x). \quad (140)$$

Com esse P temos:

$$P' = -\frac{m}{2} 2x(1-x^2)^{m/2-1} u + (1-x^2)^{m/2} u' = -mx(1-x^2)^{m/2-1} u + (1-x^2)^{m/2} u', \quad (141)$$

e

$$P'' = -m(1-x^2)^{m/2-1} u + 2x^2 m \frac{m-2}{2} (1-x^2)^{m/2-2} u - mx(1-x^2)^{m/2-1} u' - mx(1-x^2)^{m/2-1} u' + (1-x^2)^{m/2} u'',$$

ou seja

$$P'' = \left(m(m-2)x^2 - m(1-x^2) \right) (1-x^2)^{m/2-2} u - 2mx(1-x^2)^{m/2-1} u' + (1-x^2)^{m/2} u''. \quad (142)$$

Usando (140), (141) e (142) na Eq. (139) \Rightarrow

$$\left(m(m-2)x^2 - m(1-x^2) \right) (1-x^2)^{m/2-1} u - 2mx(1-x^2)^{m/2} u' + (1-x^2)^{m/2+1} u'' + 2mx^2(1-x^2)^{m/2-1} u - 2x(1-x^2)^{m/2} u' +$$

$$+ \left(l(l-1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) (1-x^2)^{m/2} u = 0 \Rightarrow$$

$$\left(-m^2(1-x^2) + (l(l+1) - m)(1-x^2) \right) (1-x^2)^{m/2-1} u - 2(m+1)x(1-x^2)^{m/2} u' + (1-x^2)^{m/2+1} u'' = 0,$$

assim

$$(1-x^2)^{m/2} \left[(1-x^2)u'' - 2(m+1)xu' + (l(l+1) - m(m+1))u \right] = 0.$$

Como queremos isso válido para qualquer $x \Rightarrow$

$$(1-x^2)u'' - 2x(m+1)u' + (l(l+1) - m(m+1))u = 0.$$

19. Aula 15: Autofunções de L^2

Partindo da equação associada de Legendre:

$$(1 - x^2)P'' - 2xP' + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P = 0,$$

e usando $P(x) = (1 - x^2)^{m/2} u(x)$ chegamos a:

$$(1 - x^2)u'' - 2x(m+1)u' + (l(l+1) - m(m+1))u = 0. \quad (143)$$

A equação de Legendre obtida da equação associada de Legendre com $m = 0$ para $P = P_l$ é:

$$(1 - x^2)P_l'' - 2xP_l' + l(l+1)P_l = 0. \quad (144)$$

Vamos derivar essa equação m vezes, supondo $0 \leq m \leq l$. Para isso notamos que

$$\frac{d}{dx}(xf(x)) = f + xf', \quad \frac{d^2}{dx^2}(xf(x)) = 2f' + xf'', \quad \frac{d^3}{dx^3}(xf(x)) = 3f'' + xf''' \Rightarrow \frac{d^m}{dx^m}(xf(x)) = m \frac{d^{m-1}f}{dx^{m-1}} + x \frac{d^m f}{dx^m}.$$

Analogamente

$$\frac{d}{dx}[(1-x^2)f(x)] = -2xf + (1-x^2)f', \quad \frac{d^2}{dx^2}[(1-x^2)f(x)] = -2f - 2xf' - 2xf' + (1-x^2)f'' = -2f - 4xf' + (1-x^2)f'',$$

$$\frac{d^3}{dx^3}[(1-x^2)f(x)] = -2f' - 4f' - 4xf'' - 2xf'' + (1-x^2)f''' = -6f' - 6xf'' + (1-x^2)f''',$$

$$\frac{d^4}{dx^4}[(1-x^2)f(x)] = -6f'' - 6f'' - 6xf''' - 2xf''' + (1-x^2)f'''' = -12f'' - 8xf''' + (1-x^2)f'''' ,$$

o que nos permite escrever

$$\frac{d^m}{dx^m}[(1-x^2)f(x)] = -m(m-1) \frac{d^{m-2}f}{dx^{m-2}} - 2mx \frac{d^{m-1}f}{dx^{m-1}} + (1-x^2) \frac{d^m f}{dx^m}.$$

Usando isso para derivar a Eq. (144) m vezes temos

$$-m(m-1) \frac{d^m P_l}{dx^m} - 2mx \frac{d^{m+1} P_l}{dx^{m+1}} + (1-x^2) \frac{d^{m+2} P_l}{dx^{m+2}} - 2m \frac{d^m P_l}{dx^m} - 2x \frac{d^{m+1} P_l}{dx^{m+1}} + l(l+1) \frac{d^m P_l}{dx^m} = 0 \Rightarrow$$

$$(1-x^2) \frac{d^{m+2} P_l}{dx^{m+2}} - 2x(m+1) \frac{d^{m+1} P_l}{dx^{m+1}} + [l(l+1) - m(m+1)] \frac{d^m P_l}{dx^m} = 0.$$

Comparando esse resultado com a Eq. (143) temos que

$$u = \frac{d^m P_l}{dx^m}, \quad \text{para } 0 \leq m \leq l.$$

Assim, a solução da equação associada de Legendre dada na Eq. (140) é:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m P_l}{dx^m}, \quad 0 \leq m \leq l. \quad (145)$$

Lembrando que os polinômios de Legendre, $P_l(x)$, podem ser expressos através da Fórmula de Rodrigues na Eq. (138) temos finalmente

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l. \quad (146)$$

Da Eq. (145) só podemos ter $m > 0$. Entretanto, na Eq. (139) só aparece m^2 e, portanto, a solução deveria ser válida também para $-l \leq m \leq 0$. Além disso, da Eq. (146), vemos que a função está bem definida se $-l \leq m \leq l$. Alguns autores, como o Griffiths, usam $P_l^{-m}(x) = P_l^m(x)$ o que implica em usar $|m|$ nas Eqs. (145) e (146).

As autofunções de L^2 são dadas por

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = C_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi},$$

onde C_{lm} são as constantes de normalização tais que

$$\int d\Omega |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 = 1.$$

As autofunções normalizadas de L^2 são chamadas de harmônicos esféricos, e são dadas por

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta), \quad (147)$$

em que $\epsilon = (-1)^m$ para $m \geq 0$ e $\epsilon = 1$ para $m < 0$. Na Eq. (147) $P_l^m(\cos \theta)$ são os polinômios associados de Legendre dados por:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} = \frac{1}{2^{|m|} l!} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad -l \leq m \leq l,$$

onde P_l são os polinômios de Legendre e usamos a fórmula de Rodrigues para representá-los. Dessa equação é imediato obter que $P_l^0(x) = P_l(x)$. Sabendo disso, temos que

$$P_0^0(x) = P_0(x) = 1, \quad \text{e} \quad P_1^0(x) = P_1(x) = x.$$

Usando a equação acima obtemos diretamente que

$$P_1^{\pm 1}(x) = \sqrt{1-x^2} \frac{dx}{dx} = \sqrt{1-x^2},$$

e assim, usando (147) obtemos

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} P_1^0(\cos \theta) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

e

$$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} P_1^{\pm 1}(\cos \theta) e^{\pm i\varphi} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi},$$

que são exatamente as funções que obtivemos pelo método algébrico.

Os harmônicos esféricos são as autofunções simultâneas de L^2 e L_z com autovalores:

$$\begin{aligned} L^2 Y_l^m(\theta, \varphi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \rightarrow L^2 |l m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l m\rangle, \quad l = 0, 1, 2, \dots \\ L_z Y_l^m(\theta, \varphi) &= m \hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \rightarrow L_z |l m\rangle = m \hbar |l m\rangle, \quad -l \leq m \leq l, \end{aligned}$$

onde estamos usando na coluna da direita a notação de Dirac. Eles obedecem à equação de ortonormalidade:

$$\int d\Omega (Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi))^* Y_l^m(\theta, \varphi) = \delta_{mm'} \delta_{ll'},$$

que na notação de Dirac é dada simplesmente por $\langle l' m' | l m \rangle = \delta_{mm'} \delta_{ll'}$.

19.1. A equação radial para potenciais centrais

Vimos que se $V(\vec{r}) = V(r)$ a equação de Schrödinger tridimensional em coordenadas esféricas:

$$H\psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right) \psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}),$$

pode ser reduzida a uma equação apenas para a variável r se usarmos $\psi(\vec{r}) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ já que, nesse caso, $L^2\psi(\vec{r}) = R(r)L^2Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1)R(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ e portanto

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + V_{ef}(r)R(r) = ER(r),$$

onde $V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$. Introduzindo a função $u(r) = rR(r)$ que obedeça a condição de contorno

$$u(0) = 0, \quad (148)$$

temos que

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left[r^2 \left(\frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2} \right) \right] = u' + ru'' - u' = ru''.$$

Assim, a equação radial fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{u''}{r} + V_{ef} \frac{u}{r} = E \frac{u}{r},$$

e multiplicando essa equação por $r \Rightarrow$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{ef} u = Eu, \quad V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (149)$$

A única diferença dessa equação com a equação de Schrödinger unidimensional para a variável r é a presença do termo centrífugo, $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$, no potencial efetivo V_{ef} , que claramente dificulta a solução do problema. Entretanto, para as ondas com $l = 0$, esse problema deixa de existir.

A condição de normalização para $\psi(\vec{r})$:

$$1 = \int d^3 r |\psi(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 \int d\Omega |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2,$$

pode ser também reduzida a normalização em uma dimensão para $u(r)$, uma vez que os harmônicos esféricos estão normalizados, e $r^2 R(r) = u(r)$. Assim a condição de normalização da função de onda fica simplesmente

$$\int_0^\infty dr |u(r)|^2 = 1.$$

Como exemplo vamos fazer o problema do **poço esférico infinito**, também conhecido como o átomo dos pobres: Considere uma partícula de massa m sujeita ao potencial

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{se } r \leq a, \\ \infty & \text{se } r > a. \end{cases}$$

Assim, para os pontos $0 \leq r \leq a$ a equação que temos que resolver, para a função $u(r) = R(r)/r$ é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} u = Eu \Rightarrow \frac{d^2 u}{dr^2} = \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right) u,$$

onde definimos $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0$ já que $E \geq V_{min} = 0$. Da condição de contorno sobre $u(r)$ em (148) temos que $u(0) = 0$. Além disso, como $u(r) = 0$ para $r > a$ e como a função de onda deve ser contínua $\Rightarrow u(a) = 0$. Como comentado

acima, esse problema é de fácil solução no caso em que $l = 0$, que determina o estado fundamental do problema. Para esse estado temos que

$$\frac{d^2u}{dr^2} = -k^2u \Rightarrow u = A \sin(kr) + B \cos(kr)$$

com as condições de contorno, $u(0) = u(a) = 0$, temos que $B = 0$ e $ka = n\pi$, $n = 1, 2, \dots$. Com isso, e usando a normalização para $u(r)$ obtemos

$$u_{n0}(r) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi r}{a}, \quad E_{n0} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Veja que o estado fundamental de fato é aquele com $n = 1$, os outros já são estados excitados mas com $l = 0$. Assim, como a função de onda é dada por $\psi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi)$ temos que as funções de onda normalizadas para os casos $l = m = 0$ são

$$\psi_{n00}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{1}{r} \sin \frac{n\pi r}{a} Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \frac{1}{r} \sin \frac{n\pi r}{a}, \quad E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

É interessante notar que $\psi_{n00}(0) = n \sqrt{\frac{\pi}{2a^3}}$ (lembre que $\lim_{x \rightarrow 0} \sin x/x = 1$) e, portanto, a probabilidade de encontrar a partícula em $r = 0$ não é zero. Isso se deve ao fato de que apesar de $u(0)$ ser zero, $R(0) = \lim_{r \rightarrow 0} u(r)/r$ não é necessariamente zero, e neste caso de fato não é.

No caso das soluções com $l \neq 0$, reescrevendo a equação novamente em termos de

$$R = \frac{u}{r} \Rightarrow \frac{du}{dr} = R + rR', \quad \frac{d^2u}{dr^2} = 2R' + rR''$$

temos que

$$rR'' + 2R' - \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right) rR = 0 \Rightarrow r^2R'' + 2rR' - l(l+1)R + (rk)^2R = 0,$$

que é a equação esférica de Bessel, cujas soluções são as funções esféricas de Bessel ($j_l(kr)$) e as funções esféricas de Neumann ($n_l(kr)$): $R_l(r) = A j_l(kr) + B n_l(kr)$. Essas funções são definidas como:

$$j_l(x) = (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x}, \quad n_l(x) = -(-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x}.$$

Exemplos dessas funções são:

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}, \quad j_1(x) = -\frac{\cos x}{x} + \frac{\sin x}{x^2}, \quad n_0(x) = -\frac{\cos x}{x}, \quad n_1(x) = -\frac{\sin x}{x} - \frac{\cos x}{x^2}.$$

Fazendo uma expansão de Taylor em torno de $x = 0$ para essas funções, obtem-se os seguintes limites:

$$j_l \rightarrow \frac{2^l l!}{(2l+1)} x^l, \quad n_l \rightarrow -\frac{(2l)!}{2^l l!} \frac{1}{x^{l+1}}, \quad \text{para } x \ll 1,$$

que mostra que $j_l(x)$ é finita na origem, enquanto que $n_l(x)$ diverge em $x = 0$.

Como queremos $R(r)$ finita na origem $\Rightarrow R_l(r) = A j_l(kr)$. A outra condição de contorno: $R(a) = 0$, determina os autovalores:

$$j_l(ka) = 0 \Rightarrow ka = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = \beta_{nl},$$

onde β_{nl} são os zeros da função esférica de Bessel de ordem l . Na Fig 6 nós mostramos algumas das funções esféricas de Bessel. Como essas funções oscilam, elas possuem um número infinito de zeros, como pode ser visto pela figura.

Com isso a solução do poço esférico infinito é dada por:

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = A_{nl} j_l(\beta_{nl}r/a) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad E_{nl} = \frac{\hbar^2 \beta_{nl}^2}{2m a^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

onde a constante A_{nl} é determinada impondo-se a condição de normalização. Alguns dos zeros das funções esféricas de Bessel estão dadas na Tabela 1.

	n	1	2	3
l		β_{1l}	β_{2l}	β_{3l}
0	β_{n0}	π	2π	3π
1	β_{n1}	4.493	7.725	10.904
2	β_{n2}	5.764	9.095	12.323
3	β_{n3}	6.988	10.417	13.698

Table 1: Os três primeiros zeros das funções esféricas de Bessel de ordem l, β_{nl} , para $l = 0, 1, 2$ e 3 .

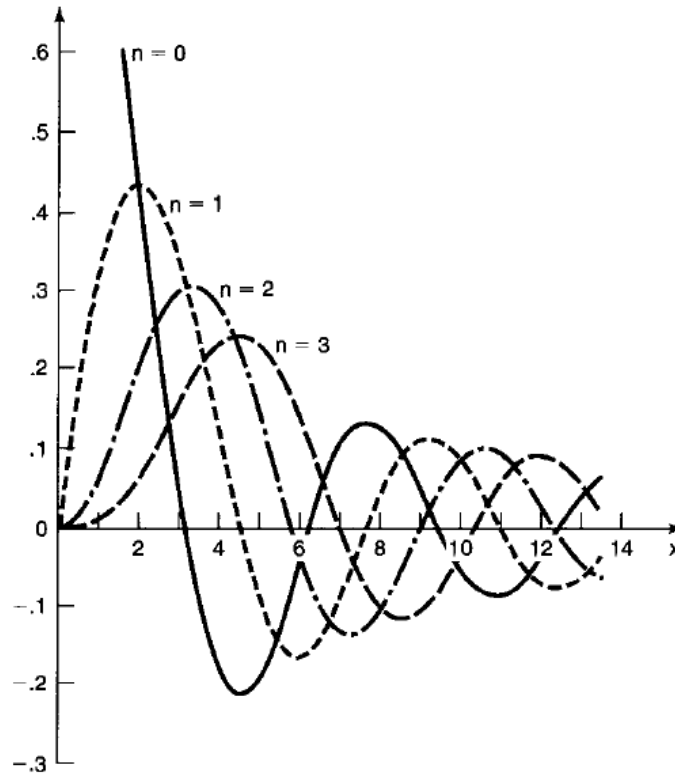


Figure 6: Gráfico das quatro primeiras funções esféricas de Bessel.

19.2. Partícula livre

O caso da partícula livre se reduz ao caso anterior, sem a imposição da condição $R(a) = 0$, ou seja:

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = A_l j_l(kr) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m},$$

onde a constante A_l é determinada impondo-se a condição de normalização. Na verdade, como os estados com valores diferentes de l e m são degenerados, a autofunção mais geral é dada por

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l j_l(kr) Y_l^m(\theta, \varphi).$$

Por outro lado, sabemos que a solução do problema da partícula livre é dada por uma onda plana:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{2/3}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}},$$

onde a constante de normalização foi escolhida para que

$$\int d^3 r \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}) = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(z - z').$$

Assim, dessas duas soluções temos que

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{2/3}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l j_l(kr) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}.$$

20. Aula 16: O átomo de hidrogênio

Vimos que para um potencial central e para $\psi(\vec{r}) = \frac{u(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi)$, a equação radial é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right) u = Eu.$$

Para a interação Coulombiana:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r},$$

multiplicando toda a equação radial por $\frac{1}{E}$ e chamando

$$k^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} > 0,$$

já que $E > V_{min}$ e pode, portanto, ser negativa, temos:

$$\frac{1}{k^2} \frac{d^2 u}{dr^2} = \left(1 + \frac{l(l+1)}{k^2 r^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E} \frac{1}{r} \right) u.$$

Chamando

$$\rho = kr, \quad \text{e} \quad \rho_0 = -k \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E} = k \frac{2me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 k^2} = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k} \Rightarrow \quad (150)$$

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \left(1 + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{\rho_0}{\rho} \right) u. \quad (151)$$

Vamos analisar o comportamento assintótico dessa equação. Quando $\rho \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{d^2 u}{d\rho^2} \sim u$. Assim, quando

$$\rho \rightarrow \infty \Rightarrow u \Rightarrow Ae^{-\rho}.$$

Por outro lado, quando $\rho \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{d^2 u}{d\rho^2} \sim \frac{l(l+1)}{\rho^2} u$, ou seja, quando

$$\rho \rightarrow 0 \Rightarrow u = C\rho^{l+1}.$$

Vamos definir a função

$$u(\rho) = e^{-\rho} \rho^{l+1} v(\rho), \quad (152)$$

onde $v(\rho)$ deve ser finita tanto para $\rho \rightarrow 0$ quanto para $\rho \rightarrow \infty$. Vamos usar (152) em (151). Para isso vemos que

$$\frac{du}{d\rho} = e^{-\rho} \left(-\rho^{l+1} v + (l+1)\rho^l v + \rho^{l+1} v' \right) = e^{-\rho} \left(\rho^l v[(l+1) - \rho] + \rho^{l+1} v' \right) \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 u}{d\rho^2} &= e^{-\rho} \left(-\rho^l v(l+1-\rho) - \rho^{l+1} v' + l\rho^{l-1} v(l+1-\rho) + \rho^l v'(l+1-\rho) - \rho^l v + (l+1)\rho^l v' + \rho^{l+1} v'' \right), \\ &= e^{-\rho} \left(\rho^l v \left(-l-1+\rho + \frac{l(l+1)}{\rho} - l-1 \right) + \rho^l v' [-\rho+l+1-\rho+l+1] + \rho^{l+1} v'' \right) \\ &= e^{-\rho} \rho^l \left[\left(-2(l+1) + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right) v + 2(l+1-\rho)v' + \rho v'' \right]. \end{aligned} \quad (153)$$

Usando (153) e (152) em (151) \Rightarrow

$$e^{-\rho} \rho^l \left[\left(-2(l+1) + \rho + \frac{l(l+1)}{\rho} \right) v + 2(l+1-\rho)v' + \rho v'' \right] = \left(1 + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{\rho_0}{\rho} \right) e^{-\rho} \rho^{l+1} v,$$

ou seja

$$\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)]v = 0. \quad (154)$$

Vamos usar o método da série de potências para resolver a Eq. (154). Para isso supomos que

$$v(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j,$$

e usamos isso em (154) \Rightarrow

$$\sum_{j=0}^{\infty} c_j j(j-1) \rho^{j-1} + 2(l+1-\rho) \sum_{j=0}^{\infty} c_j j \rho^{j-1} + [\rho_0 - 2(l+1)] \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j = 0.$$

Agrupando os termos com mesma potência em $\rho \Rightarrow$

$$\sum_{j=0}^{\infty} c_j [j(j-1) + 2(l+1)j] \rho^{j-1} + \sum_{j=0}^{\infty} c_j [\rho_0 - 2(l+1) - 2j] \rho^j = 0.$$

Veja que na primeira dessas somatórias o termo com $j = 0$ não contribui e, portanto, a somatória pode começar em $j = 1$. Fazendo uma mudança de índice nessa somatória e usando $i = j - 1 \Rightarrow$

$$\sum_{j=1}^{\infty} c_j j [j-1 + 2(l+1)] \rho^{j-1} = \sum_{i=0}^{\infty} c_{i+1} (i+1)(i+2l+2) \rho^i.$$

Chamando novamente $i = j$ e juntando as duas somatórias temos que

$$\sum_{j=0}^{\infty} [c_{j+1}(j+1)(j+2l+2) + c_j(\rho_0 - 2(l+j+1))] \rho^j = 0.$$

A única forma dessa relação ser verdadeira para qualquer valor de ρ é se os coeficientes de potências diferentes de ρ forem zero, ou seja $c_{j+1}(j+1)(j+2l+2) + c_j(\rho_0 - 2(l+j+1)) = 0 \Rightarrow$

$$c_{j+1} = c_j \frac{2(l+j+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)}. \quad (155)$$

Essa equação determina todos os coeficientes da série à partir de c_0 , ou seja, determina $v(\rho)$. Apesar da série ser convergente para qualquer valor de ρ já que

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{c_{j+1} \rho^{j+1}}{c_j \rho^j} \right| = \lim_{j \rightarrow \infty} \left| \frac{2(l+j+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} \rho \right| \rightarrow 0,$$

o que deve ser finito quando $\rho \rightarrow \infty$ é $u(\rho) = e^{-\rho} \rho^{l+1} v(\rho)$. Por isso vamos olhar o comportamento de c_j quando $j \rightarrow \infty$, já que para $\rho \rightarrow \infty$ são os termos com $j \rightarrow \infty$ que dominam. Portanto:

$$j \rightarrow \infty \Rightarrow c_{j+1} \sim \frac{2j}{j(j+1)} c_j = \frac{2}{j+1} c_j.$$

Na equação acima foi mantido, por conveniência, o $(j+1)$ no denominador, para podermos expressar c_j em termos de c_0 . Assim temos

$$\begin{aligned} c_1 &= 2c_0 \\ c_2 &= c_1 = 2c_0 \\ c_3 &= \frac{2}{3} c_2 = \frac{4}{3} c_0 \end{aligned}$$

$$c_4 = \frac{2}{4}c_3 = \frac{2^3}{3 \cdot 4}c_0$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$c_j = \frac{2^j}{j!}c_0.$$

Assim, para

$$\rho \rightarrow \infty \Rightarrow v(\rho) \rightarrow c_0 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \rho^j = c_0 e^{2\rho}.$$

Isso mostra que

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} u(\rho) = \lim_{\rho \rightarrow \infty} e^{-\rho} \rho^{l+1} v(\rho) \rightarrow \infty,$$

o que não é aceitável. Portanto, temos que truncar a série! Da relação de recorrência em (155) vemos que é possível truncar a série se $\rho_0 = 2n$ para algum valor de n inteiro. Com isso determinamos o valor de j_{max} na somatória que é dado por

$$2(l + j_{max} + 1) = 2n \Rightarrow j_{max} = n - l - 1. \quad (156)$$

Dessa equação temos que $n = j_{max} + l + 1$ e como $j_{max} \geq 0$, $l \geq 0 \Rightarrow n = 1, 2, 3, \dots$. Por outro lado, para um n fixo $\Rightarrow l = 0, 1, \dots, n - 1$.

A escolha $\rho_0 = 2n$ também fixa os autovalores do problema já que de (150)

$$\rho_0 = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 k} = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar \sqrt{-2mE}} \Rightarrow E = -\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{\rho_0^2},$$

e portanto

$$E_n = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (157)$$

Essa é a famosa **fórmula de Bohr** que é um dos resultados mais famosos da mecânica quântica. Bohr obteve esse resultado em 1913 através da quantização do momento angular. No **modelo de Bohr** o elétron só podia estar em órbitas nas quais o momento angular fosse um número inteiro de \hbar : $L = n\hbar$. Usando uma combinação de física clássica com essa quantização de L , Bohr derivou o resultado na Eq. (157). Hoje sabemos que o momento angular que tem como autovalores um número inteiro de \hbar é a projeção L_z do momento angular total. Além disso, o número quântico associado a L_z é $m \rightarrow$ número quântico azimutal, e não $n \rightarrow$ o **número quântico principal**. As autofunções são dadas por

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi),$$

onde $R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(\rho)}{r}$ e de (152) $u_{nl}(\rho) = e^{-\rho} \rho^{l+1} v_{nl}(\rho)$ com $\rho = k_n r$. Usando a definição de E_n em (157) temos que

$$k_n = \frac{\sqrt{-2mE_n}}{\hbar} = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} \frac{1}{n} = \frac{1}{an},$$

onde

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m}, \quad (158)$$

é o chamado **raio de Bohr**. Assim, podemos escrever

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r}, \quad \text{com } u_{nl}(r) = e^{-\frac{r}{an}} \left(\frac{r}{an} \right)^{l+1} v_{ln} \left(\frac{r}{na} \right),$$

e

$$v_{nl} \left(\frac{r}{na} \right) = \sum_{j=0}^{n-l-1} c_j \left(\frac{r}{an} \right)^j,$$

com c_j determinado em função de c_0 pela relação de recorrência:

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} c_j. \quad (159)$$

O estado fundamental tem $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$. A energia do estado fundamental é: $E_1 = -13.6$ eV, e a função de onda é $\psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta, \varphi)$ com

$$R_{10}(r) = \frac{c_0}{r} e^{-\frac{r}{a}} \left(\frac{r}{a}\right)^1 = \frac{c_0}{a} e^{-\frac{r}{a}}.$$

A constante c_0 é determinada impondo-se a condição de normalização

$$1 = \int_0^\infty dr r^2 |R_{10}(r)|^2 = \frac{|c_0|^2}{a^2} \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{2r}{a}} = \frac{|c_0|^2 a}{4} \Rightarrow c_0 = \frac{2}{\sqrt{a}},$$

onde usei

$$\int_0^\infty dr r^n e^{-br} = \frac{n!}{b^{n+1}}. \quad (160)$$

Assim, como $Y_0^0(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$ temos

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{a^3\pi}} e^{-r/a}, \quad E_1 = -13.6 \text{ eV}.$$

O primeiro estado excitado tem $n = 2$. Nesse caso $l = 0, 1$ com $m = 0$ para $l = 0$ e $m = -1, 0, 1$ para $l = 1$. Assim, esse estado tem degenerescência 4. O estado com $n = 2$, $l = 0$ tem função de onda dada por $\psi_{200}(\vec{r}) = R_{20}(r)Y_0^0(\theta, \varphi)$ e

$$R_{20}(r) = \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{2a}} \left(\frac{r}{2a}\right) \sum_{j=0}^1 c_j \left(\frac{r}{2a}\right)^j = \frac{e^{-\frac{r}{2a}}}{2a} \left(c_0 + c_1 \frac{r}{2a}\right).$$

Usando (159) $\Rightarrow c_1 = -\frac{2}{a} c_0 = -c_0$, e portanto

$$R_{20}(r) = \frac{c_0}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right).$$

Novamente

$$1 = \int_0^\infty dr r^2 |R_{20}(r)|^2 = \frac{|c_0|^2}{4a^2} \int_0^\infty dr r^2 e^{-\frac{r}{a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right)^2 = \frac{|c_0|^2}{4a^2} \int_0^\infty dr e^{-\frac{r}{a}} \left(r^2 - \frac{r^3}{a} + \frac{r^4}{4a^2}\right),$$

e com (160) \Rightarrow

$$1 = \frac{|c_0|^2}{4a^2} \left(2a^3 - 3!a^3 + \frac{4!}{4}a^3\right) = \frac{|c_0|^2 a}{2} \Rightarrow c_0 = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Portanto

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2a^3}} e^{-\frac{r}{2a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right), \quad \psi_{200}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} e^{-\frac{r}{2a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right), \quad E_2 = -\frac{13.6 \text{ eV}}{4} = -3.4 \text{ eV}.$$

Como para um dado l temos $2l + 1$ estados degenerados, a degenerescência de um nível n qualquer é

$$d(n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2.$$

21. Aula 17: O átomo de hidrogênio

21.1. Os polinômios de Laguerre

Os polinômios

$$v_{nl}(\rho) = \sum_{j=0}^{n-l-1} c_j \rho^j,$$

com c_j determinado em função de c_0 pela relação de recorrência na Eq. (159):

$$c_{j+1} = \frac{2(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} c_j,$$

são, a menos de uma constante, os **Polinômios associados de Laguerre**:

$$v_{nl}(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho),$$

onde

$$L_{j-k}^k(x) = (-1)^k \left(\frac{d}{dx} \right)^k L_j(x), \quad (161)$$

e

$$L_j(x) = e^x \left(\frac{d}{dx} \right)^j (x^j e^{-x}), \quad (162)$$

são os **Polinômios de Laguerre**. De (162) temos que

$$L_0(x) = 1, \quad L_1(x) = -x + 1, \quad L_2(x) = x^2 - 4x + 2, \quad L_3(x) = -x^3 + 9x^2 - 18x + 6, \quad \dots$$

Veja que de (161) temos diretamente que

$$L_j^0(x) = L_j(x),$$

para os outros polinômios associados de Laguerre, usando (161) obtemos

$$\begin{aligned} L_0^1(x) &= 1, \quad L_0^2(x) = 2, \quad L_0^3(x) = 6, \dots, \\ L_1^1(x) &= -2x + 4, \quad L_1^2(x) = -6x + 18, \quad L_1^3(x) = -24x + 96, \dots, \\ L_2^1(x) &= 3x^2 - 18x + 18, \quad L_2^2(x) = 12x^2 - 96x + 144, \quad L_2^3(x) = 60x^2 - 600x + 1200, \dots \end{aligned} \quad (163)$$

Em termos desses polinômios as **funções de onda normalizadas do átomo de hidrogênio** são dadas por:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na} \right)^l \left[L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na) \right] Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (164)$$

onde a é o chamado **raio de Bohr**:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m} = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m},$$

e as autoenergias são:

$$E_n = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = - \frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{n^2} = - \frac{13.6}{n^2} \text{ eV}.$$

Essas funções de onda obedecem às relações de ortonormalidade

$$\int d^3r \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{n'l'm'}(r, \theta, \varphi) = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

Como aplicação vamos fazer os **exercícios 3 e 4 da lista 6**:

3) a) Mostre que no estado fundamental do átomo de hidrogênio obtemos: $\langle r \rangle = 3a/2$ e $\langle r^2 \rangle = 3a^2$, onde a é o raio de Bohr.

Resp. No estado fundamental do átomo de hidrogênio temos que

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \Rightarrow \langle r^n \rangle = \frac{1}{\pi a^3} \int d\Omega \int_0^\infty dr r^2 r^n e^{-2r/a} = \frac{4\pi}{\pi a^3} \int_0^\infty dr r^{n+2} e^{-2r/a} = \frac{4}{a^3} (n+2)! \left(\frac{a}{2}\right)^{n+3}.$$

Assim, no estado fundamental temos

$$\langle r \rangle = \frac{4}{a^3} 3! \left(\frac{a}{2}\right)^4 = \frac{3}{2}a, \quad \text{e} \quad \langle r^2 \rangle = \frac{4}{a^3} 4! \left(\frac{a}{2}\right)^5 = 3a^2.$$

b) Mostre que no estado fundamental do átomo de hidrogênio obtemos: $\langle x \rangle = 0$ e $\langle x^2 \rangle = a^2$. Dica: esses cálculos não requerem novas integrações. Observe que $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ e explore a simetria espacial do estado fundamental.

Resp.

$$\langle x \rangle = \frac{1}{\pi a^3} \int_{-\infty}^{\infty} dx dy dz x e^{-2r/a} = 0,$$

já que $x e^{-2r/a} = x e^{-2\sqrt{x^2+y^2+z^2}/a}$ é uma função ímpar em x . No caso de $\langle x^2 \rangle$, como a função de onda é simétrica em x , y e z temos que $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \langle r^2 \rangle/3$, e usando o resultado do item a) temos que $\langle x^2 \rangle = a^2$.

c) Mostre que no estado $n = 2$, $l = 1$, $m = 1$ obtemos: $\langle x^2 \rangle = 12a^2$.

Resp. Nesse estado temos

$$\psi_{211} = -\frac{1}{\sqrt{\pi a}} \frac{1}{8a^2} r e^{-r/2a} \sin \theta e^{i\varphi} \Rightarrow \langle x^2 \rangle = \frac{1}{64\pi a^5} \int r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi (r \sin \theta \cos \varphi)^2 r^2 e^{-r/a} \sin^2 \theta,$$

ou seja

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{64\pi a^5} \int_0^{2\pi} d\varphi \cos^2 \varphi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) (1 - \cos^2 \theta)^2 \int_0^\infty dr r^6 e^{-r/a} = \frac{1}{64\pi a^5} \left(\frac{1}{2} 2\pi\right) \left(2 - \frac{2}{3} + \frac{1}{5} 2\right) (6! a^7) = 12a^2.$$

4) Mostre que o valor mais provável de r no estado fundamental do átomo de hidrogênio é exatamente o raio de Bohr: $r = a$.

Resp. No estado fundamental do átomo de hidrogênio: $\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$, a densidade de probabilidade de encontrar o elétron entre r e $r + dr$ é dada por

$$P = |\psi_{100}|^2 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a^3} e^{-2r/a} r^2 dr = p(r) dr \Rightarrow p(r) = \frac{4}{a^3} r^2 e^{-2r/a}.$$

O valor mais provável de r : r_m , é aquele para o qual a probabilidade $p(r)$ é máxima:

$$\left. \frac{dp(r)}{dr} \right|_{r_m} = 0 \Rightarrow \frac{4}{a^3} \left(2r_m - 2\frac{r_m^2}{a} \right) e^{-2r_m/a} = 0,$$

ou seja $r_m = a$.

21.2. O espectro do hidrogênio

Quando o elétron muda de um nível com $n = n_i$ para um nível com $n = n_f$ ele emite um fóton cuja energia é

$$E_\gamma = E_i - E_f = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right).$$

Como, de acordo com Plank, $E_\gamma = h\nu$ temos que

$$h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right),$$

o que fornece

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (165)$$

onde

$$R = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{4\pi\hbar^3 c} = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1},$$

é a **constante de Rydberg**. O resultado na Eq. (165) é conhecido como **fórmula de Rydberg** para o espectro do hidrogênio, e foi descoberta empiricamente no século XIX. Esse foi o maior trunfo do modelo de Bohr: ser capaz de explicar a fórmula de Rydberg, e determinar a constante de Rydberg em termos das constantes fundamentais. As transições para o estado fundamental: $n_f = 1$, estão no ultravioleta e são conhecidas pelos espectroscopistas como **série de Lyman**. As transições para o primeiro estado excitado: $n_f = 2$, se encontram na região visível e são conhecidas como **série de Balmer**. Já as transições para $n_f = 3$ estão no infravermelho e são conhecidas como **série de Paschen**. Na Fig. 7 essas séries estão representadas.

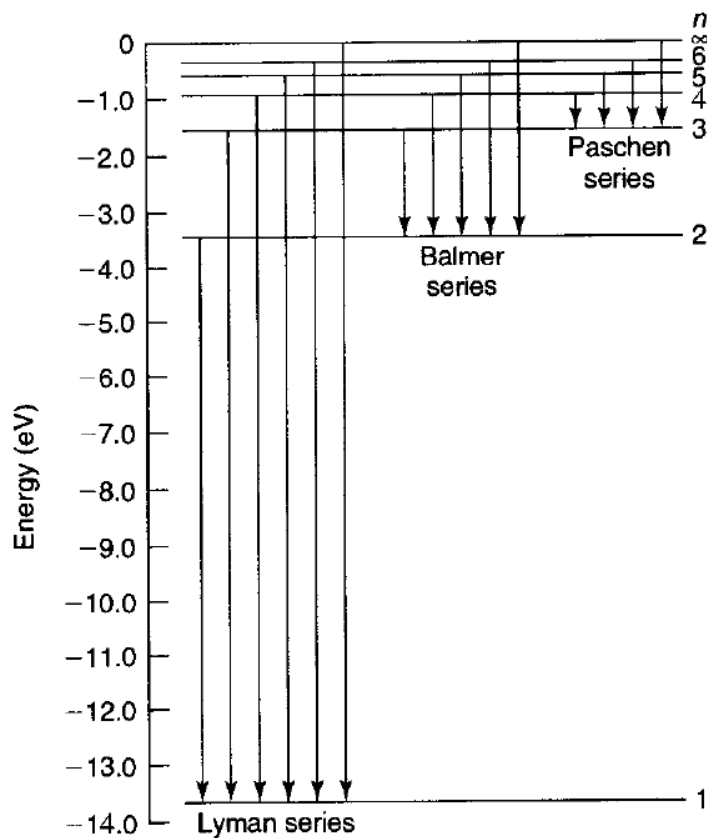


Figure 7: Gráfico das transições no átomo de hidrogênio.

Para fechar o estudo sobre o átomo de hidrogênio vamos fazer os **exercícios 9 e 10 da lista 6:**

9) Usando o **teorema do virial** tridimensional para estados estacionários:

$$2\langle T \rangle = \langle \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V \rangle,$$

mostre que nos auto-estados do átomo de hidrogênio, $|\psi_{nlm}\rangle$, se obtem $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle = -2E_n$. Com esse resultado determine $\langle 1/r \rangle$.

Resp.:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \Rightarrow \vec{\nabla} V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}, \text{ e portanto } \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -V.$$

Assim temos que $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$. Agora, $E_n = \langle T \rangle + \langle V \rangle \Rightarrow E_n = \langle V \rangle / 2$. Como

$$\langle V \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle \Rightarrow \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -2E_n \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = \frac{1}{an^2},$$

onde usamos

$$E_n = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \text{ e } a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2} \frac{1}{m}.$$

10) Partindo da parte radial da hamiltoniana do átomo de hidrogênio:

$$H_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r},$$

use o **teorema de Feynman-Hellmann**

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi_n \right\rangle,$$

para mostrar que nos auto-estados do átomo de hidrogênio:

$$\text{a) } \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2 a}$$

Resp.: Veja que

$$\frac{\partial H_r}{\partial e^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \Rightarrow -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial e^2}.$$

Usando E_n e a dados acima temos que

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = 4\pi\epsilon_0 \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = \frac{1}{n^2 a}.$$

$$\text{b) } \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{n^3(l+1/2)a^2}$$

Resp.: Veja que

$$\frac{\partial H_r}{\partial l} = \frac{\hbar^2(2l+1)}{2mr^2} \Rightarrow \frac{\hbar^2(2l+1)}{2m} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial l}.$$

Entretanto, aparentemente E_n não depende de l . Porém devemos lembrar que quando truncamos a série na resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio usamos $j_{max} = n - l - 1$, ou seja, podemos usar $n = j_{max} + l + 1$ em E_n e, como isso

$$\frac{\partial E_n}{\partial l} = 2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^3} \Rightarrow \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2m}{\hbar^2(2l+1)} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{n^3} = \frac{2}{a^2(2l+1)n^3}.$$

22. Aula 18: Spin

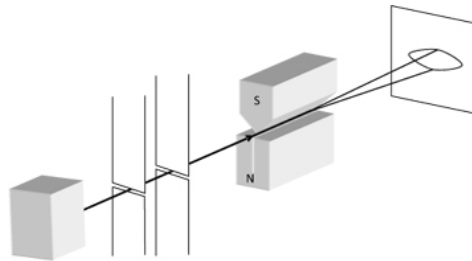


Figure 8: Aparato de Stern-Gerlach.

A experiência de Stern-Gerlach foi realizada em Frankfurt em 1921 e pode-se dizer que foi devido a essa experiência que se observou a existência do spin. O **experimento de Stern-Gerlach** consiste em passar um feixe de átomos através de uma região onde existe um campo magnético não homogêneo. Nessa época não se sabia da existência do spin, mas se os elétrons estavam em órbitas circulares, como previsto no modelo de Bohr, então eles teriam um momento de dipolo magnético associado a esse movimento, como uma espira de corrente. Devido a esse momento de dipolo magnético orbital os elétrons interagiriam com o campo magnético externo, sendo desviados de sua trajetória inicial. Como numa órbita a orientação do momento de dipolo magnético seria aleatória, esperava-se observar desvios em todas direções, como mostrado na Fig. 8. Entretanto o resultado obtido foi totalmente diferente disso, e observou-se que o feixe inicial era desviado apenas em duas direções, como mostrado na Fig. 9. Como o

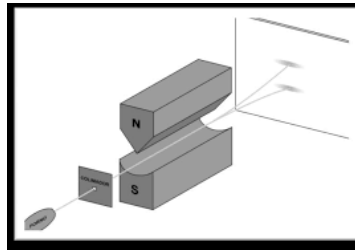


Figure 9: Resultado obtido no experimento de Stern-Gerlach.

potencial da interação do momento de dipolo magnético, $\vec{\mu}$, com um campo magnético, \vec{B} , é $V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ o resultado da experiência de Stern-Gerlach mostra que existe apenas dois autovalores possíveis para μ_z (supondo $\vec{B} = B\hat{z}$) e isso não é consistente com um momento de dipolo devido ao movimento de rotação do elétron na órbita. O momento de dipolo magnético de um elétron em movimento circular é proporcional ao seu momento angular: $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{L}$, veja Fig. 10. Assim, esse momento de dipolo observado deve ser proporcional a algo que se comporta como momento angular,

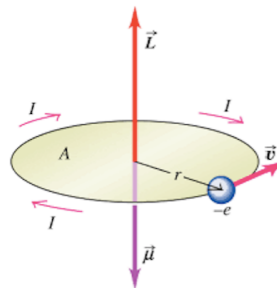


Figure 10: Momento de dipolo magnético devido ao movimento do elétron em órbita em torno do núcleo.

ou seja, possui a mesma álgebra, e foi chamado de spin. Dai vem a idéia de que o spin fosse devido ao movimento circular do elétron em torno do seu eixo, mas isso não faz nenhum sentido para uma partícula elementar, que não tem tamanho. Como só dois autovalores são observados, isso é equivalente a um spin 1/2! Lembre-se que da álgebra do momento angular poderíamos ter valores inteiros e semi-inteiros para l , e foi a expressão matemática dos operadores L^2 e L_z que restringiram os valores de l e m a inteiros. Assim, mais uma vez, vemos que o spin não está associado a um movimento de rotação.

Seja \vec{S} o operador spin de uma partícula. Temos que $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ e esses operadores obedecem à **álgebra do momento angular**:

$$[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k, \quad [S^2, \vec{S}] = 0. \quad (166)$$

Os autovalores de autovetores de S^2 e S_z são dados por

$$S^2|s m\rangle = \hbar^2 s(s+1)|s m\rangle, \quad S_z|s m\rangle = m\hbar|s m\rangle, \quad (167)$$

com $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ e $-s \leq m \leq s$ variando de 1 em 1. Podemos também definir os operadores levantamento, $S_+ = S_x + iS_y$, e abaixamento, $S_- = S_x - iS_y$, tais que

$$S_{\pm}|s m\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)}|s m \pm 1\rangle. \quad (168)$$

Vamos, para recordar, provar a relação na Eq. (168) para S_+ . Lembrando que podemos escrever $S_-S_+ = S^2 - S_z^2 - \hbar S_z$ (veja Eq. (113)) e que $S_-^\dagger = S_+$, definindo $S_+|s m\rangle = c_+|s m+1\rangle \Rightarrow$

$$\langle s m|S_-S_+|s m\rangle = \langle S_+(s m)|S_+(s m)\rangle = |c_+|^2\langle s m+1|s m+1\rangle = |c_+|^2.$$

Por outro lado

$$\langle s m|S_-S_+|s m\rangle = \langle s m|S^2 - S_z^2 - \hbar S_z|s m\rangle = [\hbar^2 s(s+1) - \hbar^2 m^2 - \hbar^2 m]\langle s m|s m\rangle = \hbar^2[s(s+1) - m(m+1)]$$

o que fornece $c_+ = \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m+1)}$.

22.1. Spin 1/2

O caso mais interessante é o caso das partículas de spin meio, que é o spin das partículas que constituem os átomos (e portanto a matéria) como os elétrons, os prótons e os nêutrons, e também os quarks e léptons em geral. Partículas de spin semi-inteiro (1/2, 3/2, ...) são chamadas de férmions e o número de férmions é conservado em qualquer processo físico. Já os bósons, partículas de spin inteiro (0, 1, 2, ...) como os fótons e os píons, podem ser criados e destruídos, não obedecendo a nenhuma lei de conservação.

No caso de $s = 1/2$ há apenas dois estados possíveis, já que $m = -1/2, 1/2$:
 $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ que é chamado de **spin para cima** e é também representado como $|\uparrow\rangle$
 $|\frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$ que é chamado de **spin para baixo** e é também representado como $|\downarrow\rangle$

Esses estados podem ser representados pelos vetores

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

e qualquer estado, $|\chi\rangle$, nesse espaço pode ser representado pelo vetor

$$|\chi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle,$$

com $\sqrt{|a|^2 + |b|^2} = 1$ se o estado estiver normalizado. Com isso definido podemos achar a representação matricial dos operadores de spin 1/2. Por exemplo, sabemos que

$$S^2 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \quad \text{e} \quad S^2 \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle.$$

Usando a notação matricial \Rightarrow

$$S^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ e } S^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

ou seja, S^2 é diagonal nessa base e é dada por

$$S^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (169)$$

Para S_z temos

$$S_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ e } S_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

o que mostra que S_z também é diagonal e é dada por

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (170)$$

Para S_{\pm} , usando a expressão em (168) temos que $S_{\pm}|1/2 m\rangle = \hbar \sqrt{3/4 - m(m \pm 1)}|1/2 m \pm 1\rangle$ e portanto

$$S_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \text{ e } S_+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Usando

$$S_+ = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \Rightarrow S_+|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ c \end{pmatrix} = 0, \text{ ou seja, } a = c = 0,$$

$$S_+|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b \\ d \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ ou seja, } b = \hbar, d = 0.$$

Portanto obtemos

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (171)$$

Analogamente

$$S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (172)$$

Como $S_{\pm} = S_x \pm iS_y \Rightarrow$

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \text{ e } S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (173)$$

Veja que os operadores S^2 , S_z , S_x e S_y são todos hermitianos, como devia já que são observáveis, e que $S_+ = S_-^\dagger$. S_x , S_y e S_z podem ser escritos em termos das **Matrizes de Pauli**

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Vamos determinar os autovalores, a_{\pm} , e os autovetores, $|\chi_x \pm\rangle$, de S_x . Para isso usamos:

$$S_x|\chi_x \pm\rangle = a_{\pm}|\chi_x \pm\rangle \Rightarrow \det[S_x - a_{\pm}] = 0, \text{ ou seja, } \begin{vmatrix} -a_{\pm} & \hbar/2 \\ \hbar/2 & -a_{\pm} \end{vmatrix} = a_{\pm}^2 - (\hbar/2)^2 = 0 \Rightarrow a_{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2},$$

o que mostra que os autovalores de S_x são os mesmo de S_z , como devia, já que não existe nenhuma direção preferencial. Para determinar os autovetores usamos $|\chi_x \pm\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix} \Rightarrow$

$$S_x |\chi_x \pm\rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \beta_{\pm} \\ \alpha_{\pm} \end{pmatrix} = \pm \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \alpha_{\pm} \\ \beta_{\pm} \end{pmatrix} \Rightarrow \alpha_{\pm} = \pm \beta_{\pm}.$$

Normalizando obtemos

$$|\chi_x +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\chi_x -\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Como **exemplo de aplicação** dos estados de spin vamos considerar um elétron que esteja no estado de spin dado por $|\chi\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1+i \\ 2 \end{pmatrix}$. Veja que

$$\langle \chi | \chi \rangle = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 1-i & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1+i \\ 2 \end{pmatrix} = \frac{1}{6} (1+i)^2 + 4 = 1,$$

ou seja, o estado está normalizado.

a) Qual é a probabilidade de se medir S_z e obter $\hbar/2$?

Resp:

$$P_+ = |\langle \chi | \uparrow \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1-i & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{|1+i|^2}{6} = \frac{1}{3}.$$

Naturalmente a probabilidade de se medir S_z e obter $-\hbar/2$ é $P_- = 1 - P_+ = \frac{2}{3}$.

b) Qual é a probabilidade de se medir S_x e obter $\hbar/2$?

Resp. Neste caso temos que usar o resultado dos autoestados de S_x dados acima. Com isso

$$P_{x+} = |\langle \chi | \chi_x + \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1-i & 2 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{|3+i|^2}{12} = \frac{5}{6}.$$

c) Qual o valor médio de S_z nesse estado?

Resp.

$$\langle S_z \rangle = \langle \chi | S_z | \chi \rangle = \frac{\hbar}{2 \times 6} \begin{pmatrix} 1-i & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1+i \\ 2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{12} \begin{pmatrix} 1-i & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1+i \\ -2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{12} (2-4) = -\frac{\hbar}{6}.$$

Esse valor negativo para $\langle S_z \rangle$ pode ser entendido pelo fato de que a probabilidade de se medir $-\hbar/2$ é o dobro da probabilidade de se medir $\hbar/2$, numa medida de S_z .

d) Qual o valor médio de S_x nesse estado?

Resp.

$$\langle S_x \rangle = \langle \chi | S_x | \chi \rangle = \frac{\hbar}{2 \times 6} \begin{pmatrix} 1-i & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1+i \\ 2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{12} \begin{pmatrix} 1-i & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 \\ 1+i \end{pmatrix} = \frac{2\hbar}{12} (1-i+1+i) = \frac{\hbar}{3}.$$

23. Aula 19

23.1. Elétron em um campo magnético

O **momento de dipolo magnético**, $\vec{\mu}$, de uma partícula com spin \vec{S} é dado por $\vec{\mu} = \gamma\vec{S}$, onde a constante γ é chamada de **razão giromagnética** (no caso do elétron a razão giromagnética é: $\gamma = e/m$). Quando um momento de dipolo magnético é colocado numa região onde existe um campo magnético \vec{B} , ele sofre um torque que tende a alinhá-lo na direção de \vec{B} . A energia potencial associada a essa interação é

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma\vec{S} \cdot \vec{B}.$$

Imagine uma partícula livre, de spin 1/2, colocada numa região aonde existe um campo magnético orientado na direção z : $\vec{B} = B_0\vec{k}$. Nesse caso o operador hamiltoniana do sistema é dado por:

$$H = -\gamma B_0 S_z = -\frac{\gamma B_0 \hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Isso mostra que os autovetores de H são os mesmo de S_z , e os autovalores são dados por :

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & E_+ &= -\frac{\gamma B_0 \hbar}{2}, \\ |\downarrow\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, & E_- &= \frac{\gamma B_0 \hbar}{2}. \end{aligned}$$

Se a partícula estiver inicialmente no estado $|\chi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$, devido à equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi(t)\rangle = H|\chi(t)\rangle$$

temos que

$$|\chi(t)\rangle = a e^{-iE_+t/\hbar} |\uparrow\rangle + b e^{-iE_-t/\hbar} |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} a e^{i\gamma B_0 t/2} \\ b e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix}.$$

Para um estado normalizado $\sqrt{|a|^2 + |b|^2} = 1$, e podemos escrever, sem perda de generalidade $a = \cos(\alpha/2)$, $b = \sin(\alpha/2)$, onde o 2 foi escolhido apenas por conveniência. Assim

$$|\chi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \\ \sin(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix}. \quad (174)$$

Nesse estado temos que

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} & \sin(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \\ \sin(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} & \sin(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} \\ \cos(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} \cos(\alpha/2) \sin(\alpha/2) (e^{-i\gamma B_0 t} + e^{i\gamma B_0 t}) \\ &= \frac{\hbar}{2} \sin \alpha \cos(\gamma B_0 t). \end{aligned}$$

Similarmente obtemos

$$\langle S_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin \alpha \sin(\gamma B_0 t).$$

No caso de S_z temos

$$\begin{aligned}\langle S_z \rangle &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} & \sin(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \\ \sin(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2} (\cos^2(\alpha/2) - \sin^2(\alpha/2)) = \frac{\hbar}{2} \cos \alpha.\end{aligned}$$

Isso mostra que $\langle \vec{S} \rangle$ está inclinado de um ângulo constante α (está aí a conveniência de termos escolhido $\alpha/2$ na parametrização de a e b) em relação ao eixo z , e precessiona com frequência

$$\omega = \gamma B_0$$

em relação aos eixos x e y , como mostrado na Fig. 11. Essa frequência é chamada de **Frequência de Larmor**, e esse

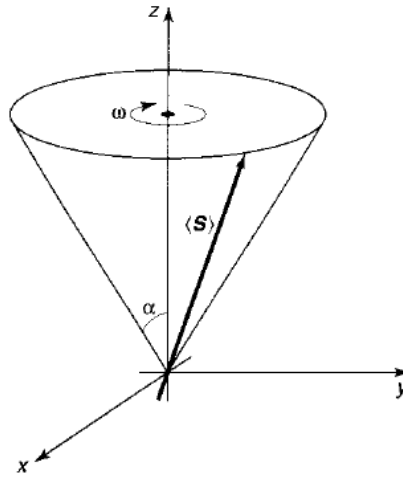


Figure 11: Precessão do spin num campo magnético uniforme orientado na direção z .

fenômeno é conhecido como precessão do spin ou **Precissão de Larmor**.

Com esse estado definido podemos calcular as probabilidades de se obter um dos autovalores das componentes de \vec{S} em medidas dessas componentes. No caso de S_z , a probabilidade de, numa medida de S_z , obtermos $\hbar/2$ é $P_{z+} = |\langle \uparrow | \chi(t) \rangle|^2$. Usando o resultado em (174) \Rightarrow

$$P_{z+} = \left| \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \\ \sin(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \right|^2 = \cos^2(\alpha/2).$$

Claramente a probabilidade de numa medida de S_z obtermos $-\hbar/2$ é $P_{z-} = |\langle \downarrow | \chi(t) \rangle|^2 = \sin^2(\alpha/2)$. No caso de S_x , a probabilidade de obtermos $\hbar/2$ numa medida de S_x é

$$\begin{aligned}P_{x+} &= |\langle \chi_x + | \chi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{2} \left| \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \\ \sin(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{2} |\cos(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} + \sin(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2}|^2 \\ &= \frac{1}{2} (\cos^2(\alpha/2) + \cos(\alpha/2) \sin(\alpha/2) (e^{i\gamma B_0 t} + e^{-i\gamma B_0 t}) + \sin^2(\alpha/2)) \\ &= \frac{1}{2} (1 + \sin \alpha \cos(\gamma B_0 t)).\end{aligned}$$

Vamos agora fazer o **exercício 8 da lista 7**:

8) Considere uma partícula de spin 1/2 em repouso numa região onde existe um campo magnético oscilante dado por

$$\vec{B} = B_0 \cos(\omega t) \vec{k}$$

com B_0 e ω constantes.

a) Construa a matriz hamiltoniana para esse sistema.

Resp.:

$$H = -\gamma \vec{S} \cdot \vec{B} = -\gamma B_0 S_z \cos(\omega t) = -\frac{\gamma B_0 \hbar \cos(\omega t)}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

b) Se a partícula está inicialmente (em $t = 0$) no estado spin para cima com respeito a S_x (ou seja, $|\chi(0)\rangle = |\chi_x +\rangle$), mostre que $|\chi(t)\rangle$ nos instantes subsequentes é dado por

$$|\chi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i(\gamma B_0 t / 2\omega) \sin(\omega t)} \\ e^{-i(\gamma B_0 t / 2\omega) \sin(\omega t)} \end{pmatrix}.$$

Resp.: Como H não é independente do tempo devemos usar diretamente a equação:

$$H|\chi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi(t)\rangle$$

para determinar $|\chi(t)\rangle$. Seja $|\chi(t)\rangle = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix}$ onde $a(0) = b(0) = 1/\sqrt{2}$ já que $|\chi(0)\rangle = |\chi_x +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$. Assim

$$\begin{aligned} H|\chi(t)\rangle &= -\frac{\gamma B_0 \hbar \cos(\omega t)}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi(t)\rangle = i\hbar \begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \end{pmatrix} \Rightarrow \\ &-\frac{\gamma B_0 \hbar \cos(\omega t)}{2} \begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix} = i\hbar \begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

ou seja,

$$\begin{aligned} i\dot{a} &= -\frac{\gamma B_0 \cos(\omega t)}{2} a \\ i\dot{b} &= \frac{\gamma B_0 \cos(\omega t)}{2} b. \end{aligned}$$

Portanto as duas equações são iguais, a menos de um sinal, e basta resolvermos uma delas. Para a temos

$$\frac{da}{a} = i \frac{\gamma B_0}{2} \cos(\omega t) dt \Rightarrow \ln(a) = i \frac{\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t) + \text{constante}$$

ou seja

$$a(t) = a(0) e^{\frac{i\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t)}.$$

Analogamente obtemos

$$b(t) = b(0) e^{-\frac{i\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t)}.$$

Usando os valores de $a(0)$ e $b(0)$ temos finalmente

$$|\chi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{\frac{i\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t)} \\ e^{-\frac{i\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t)} \end{pmatrix}.$$

c) Mostre que a probabilidade de obtermos o valor $-\hbar/2$ numa medida de S_x é:

$$\sin^2 \left(\frac{\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t) \right).$$

Resp.: A probabilidade de obtermos o valor $-\hbar/2$ numa medida de S_x é

$$P_{x-} = |\langle \chi_{x-} | \chi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{2} \left| \begin{pmatrix} 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\frac{i\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t)} \\ e^{-\frac{i\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t)} \end{pmatrix} \right|^2 = \frac{1}{2} |e^{\frac{i\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t)} - e^{-\frac{i\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t)}|^2 = \sin^2 \left(\frac{\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t) \right).$$

d) Mostre que o menor valor de B_0 necessário para que haja uma inversão completa de S_x é $B_0 = \pi\omega/\gamma$.

Resp.: Haverá uma inversão completa de S_x quando $P_{x-} = 1 \Rightarrow \frac{\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t) = (2n+1)\pi/2$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Assim, o menor valor de B_0 para que isso ocorra vai ser quando $\frac{\gamma B_0}{2\omega} \sin(\omega t) = \pi/2$ e $\sin(\omega t)$ for máximo, ou seja, $\sin(\omega t) = 1 \Rightarrow B_0 = \omega\pi/\gamma$.

23.2. Sistema de duas partículas de spin 1/2

Considere um sistema de duas partículas de spin 1/2. Qual é o spin total, s , desse sistema? Como cada uma dessas partículas pode ter 2 estados de spin, o sistema pode ter quatro estados diferentes de spin:

$$|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2, |\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2, |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2, |\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2.$$

Como para $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ temos que $S_z = S_{1z} + S_{2z} \Rightarrow$

$$\begin{aligned} S_z|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 &= (S_{1z} + S_{2z})|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 = (S_{1z}|\uparrow\rangle_1)|\uparrow\rangle_2 + |\uparrow\rangle_1(S_{2z}|\uparrow\rangle_2) \\ &= \frac{1}{2}\hbar|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 + \frac{1}{2}\hbar|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 = 1\hbar|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2. \end{aligned}$$

Isso mostra que o estado $|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$ tem $m = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, ou seja $m = m_1 + m_2$. Fazendo o mesmo para os outros estados obtemos:

estado	m
$ \uparrow\rangle_1 \uparrow\rangle_2$	1
$ \uparrow\rangle_1 \downarrow\rangle_2$	0
$ \downarrow\rangle_1 \uparrow\rangle_2$	0
$ \downarrow\rangle_1 \downarrow\rangle_2$	-1

(175)

Se o spin total do sistema fosse $s = 1 \Rightarrow$ deveríamos ter apenas três estados possíveis de spin:

$$|1\ 1\rangle, |1\ 0\rangle, |1\ -1\rangle.$$

Olhando os estados em (175), podemos identificar os estados

$$|1\ 1\rangle = |\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2, \text{ e } |1\ -1\rangle = |\downarrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2.$$

Entretanto, os outros dois estados: $|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2$, $|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2$, são compatíveis com $|1\ 0\rangle$, mas esse é apenas **um** estado! Assim, temos um estado a mais para o sistema, que não é compatível com **spin total 1**. Como sabemos que $S_-|s\ m\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m(m-1)}|s\ m-1\rangle$ podemos determinar o estado $|1\ 0\rangle$ a partir de $|1\ 1\rangle$:

$$S_-|1\ 1\rangle = \hbar\sqrt{1(1+1) - 1(1-1)}|1\ 0\rangle = \sqrt{2}\hbar|1\ 0\rangle \Rightarrow |1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\hbar}S_-|1\ 1\rangle.$$

Como $S_- = S_{1-} + S_{2-}$ temos que

$$\begin{aligned} |1\ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}\hbar}(S_{1-} + S_{2-})|\uparrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}\hbar}((S_{1-}|\uparrow\rangle_1)|\uparrow\rangle_2 + |\uparrow\rangle_1(S_{2-}|\uparrow\rangle_2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \left(\hbar\sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}}|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 + \hbar\sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}}|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2 + |\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2]. \end{aligned}$$
(176)

A Eq. (176) mostra que o estado com spin total 1 e projeção $m = 0$ é, na verdade, uma combinação linear dos estados possíveis de spin com $m = 0$ em (175). Com isso vemos que os estados com $s = 1$ são dados por:

$$\begin{aligned} |1\ 1\rangle &= |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \\ |1\ 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2] \\ |1\ -1\rangle &= |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2, \end{aligned} \quad (177)$$

e são chamados de **triplete de spin**.

Veja que a combinação na Eq. (176) é simétrica, ou seja, a troca dos estados das duas partículas não muda o estado:

$$[|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2] \xrightarrow{1 \leftrightarrow 2} [|\uparrow\rangle_2 |\downarrow\rangle_1 + |\downarrow\rangle_2 |\uparrow\rangle_1] = [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 + |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2].$$

O mesmo acontece para os estados $|1\ 1\rangle$ e $|1\ -1\rangle$, o que mostra que **os estados no triplete de spin são todos simétricos pela troca das duas partículas**. Podemos construir uma combinação antissimétrica dos estados possíveis de spin com $m = 0$ em (175): $[|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2]$. Veja que

$$[|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2] \xrightarrow{1 \leftrightarrow 2} [|\uparrow\rangle_2 |\downarrow\rangle_1 - |\downarrow\rangle_2 |\uparrow\rangle_1] = -[|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2].$$

O ponto importante aqui é que as combinações simétrica e antissimétrica são ortogonais:

$$[1\langle\uparrow|_2 \langle\downarrow|_1 + 1\langle\downarrow|_2 \langle\uparrow|_1][|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2] = 1\langle\uparrow|_1 \langle\uparrow|_2 \langle\downarrow|_2 \langle\downarrow|_1 - 1\langle\uparrow|_1 \langle\downarrow|_2 \langle\downarrow|_1 \langle\uparrow|_2 + 1\langle\downarrow|_1 \langle\uparrow|_2 \langle\uparrow|_1 \langle\downarrow|_2 - 1\langle\downarrow|_1 \langle\downarrow|_2 \langle\uparrow|_1 \langle\uparrow|_2 = 0,$$

o que significa que essas duas combinações representam dois estados independentes. O estado antissimétrico normalizado representa um estado com spin total zero:

$$|0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2], \quad (178)$$

conhecido como **singleto de spin**.

Isso nos mostra que quando adicionamos spin, ou analogamente momento angular, o valor final do spin total s permitido para o sistema é dado por:

$$|s_1 - s_2| \leq s \leq s_1 + s_2.$$

Para provar que o estado singleto de spin representa de fato o estado $|0\ 0\rangle$ vamos fazer o **exercício 1 da lista 8**:

1) a) Sabendo que $S^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2$ e que $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ pode ser escrito em termos de $S_{j\pm}$ e S_{jz} com $j = 1, 2$ onde $S_{j\pm} = S_{jx} \pm iS_{jy}$, mostre que

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}$$

Resp.: $S^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ já que $[\vec{S}_1, \vec{S}_2] = 0$. Como o $S_{j\pm} = S_{jx} \pm iS_{jy}$ vemos que

$$S_{1+}S_{2-} = (S_{1x} + iS_{1y})(S_{2x} - iS_{2y}) = S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} - iS_{1x}S_{2y} + iS_{1y}S_{2x},$$

analogamente

$$S_{1-}S_{2+} = (S_{1x} - iS_{1y})(S_{2x} + iS_{2y}) = S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + iS_{1x}S_{2y} - iS_{1y}S_{2x}.$$

Portanto $S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} = 2(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y})$. Assim

$$2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = 2(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z}) = S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} + 2S_{1z}S_{2z},$$

e obtemos

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} + 2S_{1z}S_{2z}.$$

c) Mostre que o estado

$$|0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

é auto-estado de S^2 , com autovalor apropriado.

Resp.:

$$S^2|0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[S_1^2 + S_2^2 + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} + 2S_{1z}S_{2z}](\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow).$$

Como $S_i^2|1/2\ m\rangle = \frac{3\hbar^2}{4}|1/2\ m\rangle$, $S_{iz}|1/2\ m\rangle = m\hbar|1/2\ m\rangle$, $S_{i+}\uparrow = S_{i-}\downarrow = 0$, $S_{i-}\uparrow = \hbar\downarrow$ e $S_{i+}\downarrow = \hbar\uparrow$ temos que

$$[S_1^2 + S_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}]\uparrow\downarrow = \left(\frac{3\hbar^2}{4} + \frac{3\hbar^2}{4} - 2\hbar^2\left(\frac{1}{2}\right)^2\right)\uparrow\downarrow + \hbar^2\downarrow\uparrow = \hbar^2\uparrow\downarrow + \hbar^2\downarrow\uparrow$$

e

$$[S_1^2 + S_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}]\downarrow\uparrow = \left(\frac{3\hbar^2}{4} + \frac{3\hbar^2}{4} - 2\hbar^2\left(\frac{1}{2}\right)^2\right)\downarrow\uparrow + \hbar^2\uparrow\downarrow = \hbar^2\downarrow\uparrow + \hbar^2\uparrow\downarrow,$$

o que fornece

$$[S_1^2 + S_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}](\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) = 0,$$

ou seja,

$$S^2|0\ 0\rangle = 0|0\ 0\rangle,$$

que mostra que $|0\ 0\rangle$ é autoestado de S^2 com $s = 0$.

24. Aula 20: Partículas idênticas

24.1. Sistema de duas partículas

Considere um sistema de duas partículas (inicialmente sem spin) interagindo através de um potencial $V = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ onde \vec{r}_1 e \vec{r}_2 representam as posições das partículas 1 e 2 respectivamente. O Hamiltoniano do sistema é dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t). \quad (179)$$

A função de onda que representa um sistema de duas partículas, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$, obedece à equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t).$$

Se a interação não depender do tempo, ou seja se $V = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, sabemos que a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo nos fornece os estados estacionários

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-iEt/\hbar},$$

onde E é a energia do sistema dada pela equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (180)$$

24.2. Bósons e férmions

Considere um sistema de duas partículas não interagentes. Se a partícula 1 está no estado ψ_a e a partícula 2 está no estado $\psi_b \Rightarrow$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2). \quad (181)$$

Claramente isso só é possível se as partículas 1 e 2 forem distinguíveis, como por exemplo um próton e um elétron. Entretanto, se tivermos duas partículas indistinguíveis (dois elétrons, ou dois prótons, ou dois fótons...) não saberemos dizer qual está em ψ_a e qual está em ψ_b . Classicamente é sempre possível distinguir duas partículas, mesmo que tenham a mesma massa, porque podemos “marcar” uma delas de alguma forma, e isso não altera a partícula. Mas quanticamente não é possível diferenciar um elétron de outro elétron (ou um próton de outro) já que se tentarmos “marcar” um deles estaremos interferindo no sistema que deixa de ser o que era. Assim, a função de onda em (181) não é apropriada para descrever um sistema de duas partículas idênticas. Entretanto, podemos criar duas combinações desses estados

$$\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) \pm \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)], \quad (182)$$

que podem representar um sistema de duas partículas indistinguíveis. A constante A em (182) é uma constante de normalização. Veja que $\psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é simétrica pela troca $1 \leftrightarrow 2$: $\psi_+(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, enquanto que $\psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é antissimétrica: $\psi_-(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

Existem dois tipos de partículas indistinguíveis: bósons e férmions. Os bósons são partículas de spin inteiro, e os férmions são partículas de spin semi-inteiro. Os férmions são especiais porque obedecem à **lei de conservação do número fermiônico** e obedecem ao **Princípio de exclusão de Pauli**: dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado. Notando que se $a = b$ em (182) $\Rightarrow \psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$, vemos que a combinação antissimétrica é a combinação apropriada para descrever férmions, enquanto que os bósons são descritos pela combinação simétrica. Dessa forma chegamos a uma conclusão muito importante sobre a função de onda de um sistema de partículas idênticas:

A função de onda de um sistema de férmions idênticos é antissimétrica pela troca de quaisquer duas partículas, enquanto que a função de onda de um sistema de bósons idênticos é simétrica pela mesma troca.

Vamos considerar, como exemplo, um sistema de duas partículas não interagentes, de massa m , presas num poço quadrado infinito de comprimento a . As auto-funções e auto-energias de partícula única são:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \quad E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Se as partículas forem distinguíveis as auto-funções e auto-energias do sistema são dadas por

$$\psi_{n_1 n_2}(x_1, x_2) = \psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2), \quad E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}(n_1^2 + n_2^2), \quad n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots$$

O estado fundamental tem

$$E_{11} = 2E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{ma^2}, \quad \text{e} \quad \psi_{11}(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_1(x_2) = \frac{2}{a} \sin\left(\frac{\pi}{a}x_1\right) \sin\left(\frac{\pi}{a}x_2\right).$$

Existem dois primeiros estados excitados

$$\psi_{12}(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2), \quad \text{e} \quad \psi_{21}(x_1, x_2) = \psi_2(x_1)\psi_1(x_2),$$

que são degenerados com $E_{12} = E_{21} = E_1 + E_2 = 5E_1 = 5\frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$.

Se as partículas forem idênticas então

$$\psi_{n_1 n_2}^{(\pm)}(x_1, x_2) = A [\psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2) \pm \psi_{n_2}(x_1)\psi_{n_1}(x_2)], \quad E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = (n_1^2 + n_2^2)E_1$$

Para bósons o estado fundamental tem $E_{11} = 2E_1$ e a autofunção é

$$\psi_{11}^{(+)}(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_1(x_2),$$

que é a mesma que no caso de partículas distinguíveis. Neste caso a constante de normalização é $A = \frac{1}{2}$, já que como $\psi_n(x)$ está normalizada, $\psi_{nn}^{(+)}(x_1, x_2) = \psi_n(x_1)\psi_n(x_2)$ também está. O primeiro estado excitado é único:

$$\psi_{12}^{(+)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)],$$

com $E_{12} = 5E_1$. Agora, a constante de normalização é $A = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (veja exercício 5 da lista 8). O segundo e terceiro estados excitados têm respectivamente $E_{22} = 8E_1$, e $E_{13} = 10E_1$ cujas funções de onda são dadas por

$$\psi_{22}^{(+)}(x_1, x_2) = \psi_2(x_1)\psi_2(x_2), \quad \text{e} \quad \psi_{13}^{(+)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_3(x_2) + \psi_3(x_1)\psi_1(x_2)],$$

respectivamente.

Para férmions sem considerar o spin, o estado fundamental é dado por

$$\psi_{12}^{(-)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)],$$

com $E_{12} = 5E_1$. O primeiro estado excitado terá

$$\psi_{13}^{(+)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_3(x_2) - \psi_3(x_1)\psi_1(x_2)],$$

com $E_{13} = 10E_1$. O segundo e terceiro estados excitados têm respectivamente $E_{23} = 13E_1$, e $E_{14} = 17E_1$ cujas funções de onda são dadas por

$$\psi_{23}^{(-)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2(x_1)\psi_3(x_2) - \psi_3(x_1)\psi_2(x_2)], \quad \text{e} \quad \psi_{14}^{(-)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_4(x_2) - \psi_4(x_1)\psi_1(x_2)],$$

respectivamente. Nenhum desses estados é degenerado.

Para férmions com spin temos que levar em conta que é a função de onda total, $\psi_{n_1 n_2, sm} = \psi_{n_1 n_2}(x_1, x_2)|s m\rangle$, que tem que ser antissimétrica. Assim, se a parte espacial for simétrica, é necessário que os dois férmions estejam num estado antissimétrico de spin, e vice-versa. No caso de férmions de spin 1/2, o estado antissimétrico de spin é o estado

singleto dado por $|0 0\rangle$, ou seja, spin total do sistema igual a zero. Para dois férmions de spin $1/2$ no estado singleto de spin a função de onda espacial tem que ser simétrica. Neste caso a função de onda total é dada por

$$\psi_{n_1 n_2, 00} = \psi_{n_1 n_2}^{(+)}(x_1, x_2)|0 0\rangle.$$

Para férmions de spin $1/2$ no estado tripleto de spin ($|1 m\rangle$, $m = -1, 0, 1$), ou seja, spin total do sistema igual a um, a função de onda espacial tem que ser antissimétrica, já que os três estado no tripleto de spin são simétricos. Neste caso a função de onda total é dada por

$$\psi_{n_1 n_2, 1m} = \psi_{n_1 n_2}^{(-)}(x_1, x_2)|1 m\rangle, \quad m = -1, 0, 1.$$

A energia nos dois casos continua sendo dada por $E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = (n_1^2 + n_2^2)E_1$, já que as partículas não interagem e, portanto, o spin não altera a energia das partículas. Como o caso com $n_1 = n_2 = 1$ só é possível se a parte espacial da função de onda for simétrica, o estado fundamental tem $E_{11} = 2E_1$, e a função de onda é dada por

$$\psi_{11,00}(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_1(x_2)|0 0\rangle.$$

O primeiro estado excitado, com $E_{12} = 5E_1$, tem degenerescência igual a 4, e as auto-funções desses quatro autoestados são

$$\psi_{12,00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)] |0 0\rangle, \quad \psi_{12,1m} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)] |1 m\rangle, \quad m = -1, 0, 1.$$

O segundo estado excitado é não degenerado com $E_{22} = 8E_1$ e

$$\psi_{22,00} = \psi_2(x_1)\psi_2(x_2)|0 0\rangle.$$

O terceiro estado excitado também tem degenerescência igual a 4 e $E_{13} = 10E_1$ com os 4 autoestados dados por

$$\psi_{13,00} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_3(x_2) + \psi_3(x_1)\psi_1(x_2)] |0 0\rangle, \quad \psi_{13,1m} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(x_1)\psi_3(x_2) - \psi_3(x_1)\psi_1(x_2)] |1 m\rangle, \quad m = -1, 0, 1.$$

Como exemplo vamos fazer o exercício 7 da lista 8:

7) Considere dois quarks (partículas de spin $1/2$) de massa m interagindo com um potencial harmônico confinante: $V(x_1, x_2) = m\omega^2(x_1 - x_2)^2/2$. Qual é o menor nível de energia do estado dos dois quarks neste potencial no caso que:

a) os quarks se encontram no estado singleto de spin?

Resp.: O Hamiltoniano é dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + m\omega^2 \frac{(x_1 - x_2)^2}{2},$$

e para resolver esse problema temos que fazer uma mudança de variáveis para as coordenadas do centro de massa $X = (x_1 + x_2)/2$ e relativa $x = x_1 - x_2$. Com isso temos $x_1 = X + x/2$ e $x_2 = X - x/2$ e podemos escrever

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x \partial X},$$

analogamente

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial x \partial X} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + 2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right).$$

Assim, H pode ser escrito como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2(2m)} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2(m/2)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + m\omega^2 \frac{x^2}{2},$$

que é a soma de dois Hamiltonianos não interagentes, um para a coordenada do centro de massa para uma partícula livre de massa $M = 2m$ e outro para a coordenada relativa, para uma partícula com massa $m/2$, que é a massa reduzida do sistema: $\mu = m/2$, submetida a um potencial de oscilador harmônico de frequência $\sqrt{2}\omega$:

$$H = H_M + H_\mu, \quad H_M = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2}, \quad H_\mu = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \mu(\sqrt{2}\omega)^2 \frac{x^2}{2}.$$

Assim,

$$\psi(x_1, x_2) = \Psi(X)\psi_n(x) = \Psi\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right)\psi_n(x_1 - x_2),$$

onde $\Psi(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{iKX}$ é a função de onda da partícula livre, autofunções de H_M , que são ondas planas com energia $E_{CM} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$, que descreve o movimento do centro de massa. $\psi_n(x)$, autofunções de H_μ , são as autofunções do oscilador harmônico de frequência $\omega' = \sqrt{2}\omega$ para uma partícula de massa μ :

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\mu\omega'}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n\left(\sqrt{\frac{\mu\omega'}{\hbar}} x\right) e^{-\frac{\mu\omega'}{2\hbar} x^2},$$

($H_n(\xi)$ são os polinômios de Hermite) com autoenergias $E_n = \hbar\omega'(n + 1/2)$. Portanto, a energia total do sistema é

$$E = E_{CM} + E_n = \frac{P^2}{4m} + \hbar\sqrt{2}\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \text{e } P = \hbar K,$$

onde P é o momento do centro de massa, que pode assumir qualquer valor real.

Resp.: No estado singleto de spin: $|0\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle)$, que é antissimétrico, a parte espacial da função de onda tem que ser simétrica. Como $\Psi(X) = \Psi(\frac{x_1+x_2}{2})$ é simétrica $\Rightarrow \psi_n(x) = \psi_n(x_1 - x_2)$ também tem que ser simétrica. Como a função de onda do estado fundamental do oscilador harmônico :

$$\psi_0(x) = \psi_0(x_1 - x_2) = \left(\frac{m\omega}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\sqrt{2}\omega}{4\hbar}(x_1-x_2)^2},$$

é simétrica \Rightarrow o menor nível de energia dos dois quarks, no estado singleto de spin, nesse potencial é

$$E = E_{CM} + E_0 = \frac{P^2}{4m} + \frac{\hbar\sqrt{2}\omega}{2}.$$

b) os quarks se encontram no estado tripleto de spin?

Resp.: Os estados tripleto de spin: $|1\ m\rangle$, são todos simétricos. Assim, como a parte da função de onda do centro de massa é simétrica temos que ter agora $\psi_n(x_1 - x_2)$ antissimétrica. Como

$$\psi_1(x) = \psi_1(x_1 - x_2) = \left(\frac{m\omega}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{m\sqrt{2}\omega}{\hbar}}(x_1 - x_2) e^{-\frac{m\sqrt{2}\omega}{4\hbar}(x_1-x_2)^2},$$

é antissimétrica \Rightarrow o menor nível de energia dos dois quarks, no estado tripleto de spin, nesse potencial é

$$E = E_{CM} + E_1 = \frac{P^2}{4m} + \frac{3\hbar\sqrt{2}\omega}{2}.$$

24.3. O centro de massa

No caso particular em que $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$, podemos fazer uma mudança de variáveis e trabalhar com as coordenadas relativa, \vec{r} , e do centro de massa, \vec{R} :

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad \vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2}.$$

Sejam M e μ a massa total e a massa reduzida do sistema respectivamente:

$$M = m_1 + m_2, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \Rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{M}.$$

Veja que podemos escrever

$$\begin{aligned} M\vec{R} + m_2\vec{r} &= m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_1 = M\vec{r}_1 \Rightarrow \vec{r}_1 = \vec{R} + \frac{\mu}{m_1}\vec{r}, \\ M\vec{R} - m_1\vec{r} &= m_2\vec{r}_2 + m_1\vec{r}_2 = M\vec{r}_2 \Rightarrow \vec{r}_2 = \vec{R} - \frac{\mu}{m_2}\vec{r}. \end{aligned}$$

Com isso temos que

$$\vec{\nabla}_1 = \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} = \frac{\partial \vec{R}}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{r}_1} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \frac{\mu}{m_2} \vec{\nabla}_R + \vec{\nabla}_r.$$

Analogamente

$$\vec{\nabla}_2 = \frac{\mu}{m_1} \vec{\nabla}_R - \vec{\nabla}_r.$$

Ou seja,

$$\begin{aligned} \nabla_1^2 &= \vec{\nabla}_1 \cdot \vec{\nabla}_1 = \frac{\mu^2}{m_2^2} \nabla_R^2 + \nabla_r^2 + \frac{\mu}{m_2} \vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_r, \\ \nabla_2^2 &= \vec{\nabla}_2 \cdot \vec{\nabla}_2 = \frac{\mu^2}{m_1^2} \nabla_R^2 + \nabla_r^2 - \frac{\mu}{m_1} \vec{\nabla}_R \cdot \vec{\nabla}_r, \end{aligned}$$

e com isso

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{2} \left(\frac{\nabla_1^2}{m_1} + \frac{\nabla_2^2}{m_2} \right) &= -\frac{\hbar}{2} \left[\left(\frac{\mu^2}{m_1 m_2^2} + \frac{\mu^2}{m_1^2 m_2} \right) \nabla_R^2 + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \nabla_r^2 \right] = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \Rightarrow \\ H &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\vec{r}). \end{aligned} \quad (183)$$

Esse H pode ser resolvido pelo método da separação de variáveis. Supondo que

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_r(\vec{r})\psi_R(\vec{R}), \quad (184)$$

e usando (184) e (183) em (180) \Rightarrow

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_r \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \psi_R \right) - \psi_R \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi_r \right) + V(\vec{r})\psi_R\psi_r = E\psi_R\psi_r.$$

Dividindo essa equação por $\psi_R\psi_r$ podemos escrever

$$\left(-\frac{1}{\psi_R} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \psi_R \right) + \left(-\frac{1}{\psi_r} \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi_r + V(\vec{r}) \right) = E.$$

Essa equação só pode ter solução se cada um dos termos entre parêntesis no lado esquerdo dessa equação forem constantes, já que \vec{R} e \vec{r} são variáveis independentes. Chamando $E = E_R + E_r$ obtemos duas equações:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \psi_R = E_R \psi_R, \quad (185)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi_r + V(\vec{r})\psi_r = E_r \psi_r. \quad (186)$$

A Eq. (185) nos mostra que o centro de massa do sistema obedece à equação de Schrödinger da partícula livre, cujas soluções são ondas planas. Já a Eq. 186 representa a equação de uma partícula de massa μ cuja posição é dada por \vec{r} , sujeita ao potencial $V(\vec{r})$.

25. Aula 21: Átomos

O átomo mais simples de todos é o átomo de hidrogênio com apenas um próton no núcleo, e um elétron. Usamos os números atômico Z , e de massa A , para identificar os átomos. O número atômico nos informa a carga, ou seja, o número de prótons ou elétrons (eles são sempre iguais uma vez que os átomos são neutros) no átomo. O número de massa nos informa a massa (em unidades de massa atômica), ou seja, o número de prótons mais neutrons no núcleo. O hidrogênio tem $Z = 1$ e $A = 1$. O próximo elemento químico na tabela periódica tem $Z = 2$ e $A = 4$, com dois prótons e dois neutrons: o Hélio. Os átomos com $Z = 1$ e $A = 2, 3$ são os isótopos do hidrogênio: deuteron e trítio respectivamente. Átomos com mesmo Z e diferente A são chamados de isótopos. Átomos com mesmo A e diferente Z são chamados de isóbaros.

O Hamiltoniano para os elétrons de um átomo com número atômico Z (colocando-se o núcleo na origem do referencial) é

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

O termo de interação na primeira somatória é devido à atração entre o núcleo (com Z prótons) e cada um dos elétrons. O termo de interação na segunda somatória é devido à repulsão entre os elétrons, e o fator $1/2$ é para não considerarmos duas vezes o mesmo termo. Esse é um problema de muitos corpos sem solução analítica. Métodos numéricos devem ser empregados na solução desse problema e, em geral, aproximações terão que ser feitas. Como os elétrons são férmions idênticos, a função de onda total do sistema

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) \chi(s_1, s_2, \dots, s_Z),$$

(onde $\chi(s_1, s_2, \dots, s_Z)$) é a função de spin do sistema de elétrons) tem que ser antissimétrica pela troca de qualquer dois elétrons.

25.1. Átomo de Hélio

No caso do átomo de Hélio ($Z = 2$, $A = 4$) o Hamiltoniano fica

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (187)$$

Se não fosse pelo último termo, a equação acima seria separável nas variáveis r_1 e r_2 e a solução da parte espacial do problema seria o produto das funções de onda de dois átomos tipo hidrogênio, apenas com a troca $e^2 \rightarrow Ze^2$. Isso alteraria o valor do raio de Bohr nas soluções do átomo de H para

$$a_{He} \rightarrow \frac{a}{2}$$

onde $a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m}$ é o raio de Bohr. Assim, se pudéssemos desprezar a repulsão entre os elétrons no átomo de Hélio, a energia dos elétrons seria dada por

$$E_{n_1 n_2} = -\frac{\hbar^2}{2ma_{He}^2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) = -4 \times 13.6 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ eV} = -54.4 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ eV}.$$

Se a função de onda de spin for antissimétrica, ou seja, se os elétrons estiverem no estado singleto de spin, os dois elétrons podem estar no estado espacial simétrico com $n_1 = n_2 = 1$, que é o estado fundamental. A função de onda do estado fundamental seria

$$\psi_{11,oo} = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2) |0 0\rangle = \frac{8}{\pi a^3} e^{-2(r_1+r_2)/a} |0 0\rangle,$$

e a energia do estado fundamental seria

$$E_{11} \sim -109 \text{ eV}.$$

Entretanto, observa-se experimentalmente que a energia do estado fundamental do átomo de Hélio é $E_{11} = -78.975$ eV, o que mostra que a energia de repulsão entre os elétrons **não pode** ser desprezada! Podemos chegar a um valor

próximo do experimental usando a **Teoria de Perturbação** que estudaremos a seguir. Entretanto, só para termos uma idéia do poder desse método, vamos fazer o **exercício 10 da lista 8**:

10) Considerando que a função de onda do estado fundamental do átomo de hélio é dada por:

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3} e^{-2(r_1+r_2)/a},$$

mostre que a)

$$\left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle = \frac{5}{4a_0}.$$

Dica: use coordenadas esféricas tal que

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}$$

e integre primeiro em \vec{r}_2 .

Resp.

$$\left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int d^3r_1 e^{-4r_1/a} \int d^3r_2 \frac{e^{-4r_2/a}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}}.$$

Vamos chamar a segunda integral na equação acima de I . Como nada depende de φ_2 nessa integral temos:

$$\begin{aligned} I &= 2\pi \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-4r_2/a} \int_{-1}^1 \frac{d(\cos \theta_2)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}} = 2\pi \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-4r_2/a} \left[\frac{-\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}}{r_1r_2} \right]_{\cos \theta_2=-1}^{\cos \theta_2=1} \\ &= 2\pi \int_0^\infty dr_2 \frac{r_2}{r_1} e^{-4r_2/a} \left(-\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2} + \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2} \right) = 2\pi \int_0^\infty dr_2 \frac{r_2}{r_1} e^{-4r_2/a} (-|r_1 - r_2| + r_1 + r_2). \end{aligned}$$

Como $|r_1 - r_2| = r_1 - r_2$ para $r_2 < r_1$ e $|r_1 - r_2| = r_2 - r_1$ para $r_2 > r_1 \Rightarrow$

$$I = 2\pi \left(\int_0^{r_1} dr_2 \frac{r_2}{r_1} e^{-4r_2/a} 2r_2 + \int_{r_1}^\infty dr_2 \frac{r_2}{r_1} e^{-4r_2/a} 2r_1 \right) = 4\pi \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-4r_2/a} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-4r_2/a} \right).$$

Como

$$\int_{r_1}^\infty dr r e^{-br} = -\frac{\partial}{\partial b} \int_{r_1}^\infty dr e^{-br} = -\frac{\partial}{\partial b} \left(\frac{-e^{-br}}{b} \right)_{r_1} = -\frac{\partial}{\partial b} \left(\frac{e^{-br_1}}{b} \right) = \left(\frac{r_1}{b} + \frac{1}{b^2} \right) e^{-br_1},$$

e

$$\begin{aligned} \int_0^{r_1} dr r^2 e^{-br} &= \frac{\partial^2}{\partial b^2} \int_0^{r_1} dr e^{-br} = \frac{\partial^2}{\partial b^2} \left(\frac{-e^{-br}}{b} \right)_{r_1} = \frac{\partial^2}{\partial b^2} \left(\frac{1 - e^{-br_1}}{b} \right) = \frac{\partial}{\partial b} \left(\frac{r_1 e^{-br_1}}{b} - \frac{1 - e^{-br_1}}{b^2} \right) \\ &= \left(-\frac{r_1^2}{b} - 2\frac{r_1}{b^2} - \frac{2}{b^3} \right) e^{-br_1} + \frac{2}{b^3}, \end{aligned}$$

usando $b = 4/a \Rightarrow$

$$I = 4\pi \left[-\frac{a}{4r_1} \left(\left(r_1^2 + 2\frac{ar_1}{4} + \frac{2a^2}{16} \right) e^{-4r_1/a} - \frac{2a^2}{16} \right) + \left(\frac{ar_1}{4} + \frac{a^2}{16} \right) e^{-4r_1/a} \right] = 4\pi \left[-e^{-4r_1/a} \left(\frac{a^2}{16} + \frac{a^3}{2^5 r_1} \right) + \frac{a^3}{2^5 r_1} \right].$$

Ou seja,

$$\left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle = \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int d^3r_1 e^{-4r_1/a} I = \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 (4\pi)^2 \frac{a^2}{16} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \left[-\left(1 + \frac{a}{2r_1} \right) e^{-8r_1/a} + \frac{a}{2r_1} e^{-4r_1/a} \right].$$

$$\left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle = \frac{2^5}{a^4} \int_0^\infty dr_1 \left[-(2r_1^2 + ar_1) e^{-8r_1/a} + ar_1 e^{-4r_1/a} \right].$$

Usando agora

$$\int_0^\infty dr r^n e^{-br} = \frac{n!}{b^{n+1}} \Rightarrow$$

$$\left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle = \frac{2^5}{a^4} \left[-2 \times 2! \left(\frac{a}{8}\right)^3 - a \left(\frac{a}{8}\right)^2 + a \left(\frac{a}{4}\right)^2 \right] = \frac{2^5}{a^4} \left(-\frac{a^3}{2^7} - \frac{a^3}{2^6} + \frac{a^3}{2^4} \right) = \frac{1}{4a} (-1 - 2 + 8) = \frac{5}{4a}$$

b) Use o resultado de a) para mostrar que a energia de interação dos elétrons no estado fundamental do átomo de hélio é dada por

$$\langle H_{int} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle = 34 \text{ eV}.$$

Resp.

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5}{4a} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{5}{4} \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = 5 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{4\hbar^2} = -5 \frac{E_1}{2}.$$

Como $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ temos finalmente

$$\langle H_{int} \rangle \sim 34 \text{ eV}.$$

Este é o resultado para a correção da energia em primeira ordem da teoria de perturbação. Se somarmos isso aos -109 eV (obtidos como a energia do estado fundamental do átomo de hélio quando desprezamos a energia de repulsão entre os elétrons), obtemos $(34-109) \text{ eV} = -75 \text{ eV}$, muito próximo do valor experimental -79 eV .

25.2. Teoria de perturbação: caso não degenerado

A teoria de perturbação é muito útil no caso em que conhecemos a solução completa de um dado Hamiltoniano, H_0 , e temos que resolver outro problema onde $H = H_0 + H'$ onde, por algum motivo, H' pode ser considerado como uma pequena correção ao problema original dado por H_0 . Sejam $E_n^{(0)}$ e $|\psi_n^{(0)}\rangle$ os autovalores e autovetores de H_0 :

$$H_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (188)$$

Nosso problema é determinar os autovalores e autovetores de H , que são dados pela equação de Schrödinger independente do tempo

$$H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle. \quad (189)$$

Para isso vamos escrever

$$H = H_0 + \lambda H', \quad (190)$$

onde no fim tomaremos $\lambda = 1$, e escrevemos assim para podermos fazer uma expansão em λ .

Na verdade, se pudermos identificar em H' algum parâmetro adimensional λ tal que $\lambda \ll 1$, podemos de fato justificar que $\lambda H'$ representa uma pequena correção à H_0 . Veja por exemplo o caso que acabamos de analisar do átomo de Hélio. Escrevendo a Eq. (187) como $H = H_0 + H'$ com

$$H_0 = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} \right), \quad \text{e} \quad H' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},$$

vemos que para $r_1 \sim r_2 \sim |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ os termos da interação de atração entre o núcleo e os elétrons é o dobro da repulsão entre os elétrons, representada por H' . Esse fator $1/2$ em H' nos permite considerar a repulsão entre os elétrons como uma pequena correção ao Hamiltoniano original, e resolver o problema usando a teoria de perturbação.

A teoria de perturbação parte da hipótese de que podemos expandir tanto E_n quanto $|\psi_n\rangle$ em uma série de potências em λ

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots,$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots, \quad (191)$$

onde os termos multiplicados por λ representam as correções de primeira ordem, os termos multiplicados por λ^2 representam as correções de segunda ordem e assim sucessivamente. Usando (190) e (191) em (189) \Rightarrow

$$(H_0 + \lambda H')(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots),$$

e organizando os termos com mesma potência de λ temos

$$H_0|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda(H'|\psi_n^{(0)}\rangle + H_0|\psi_n^{(1)}\rangle) + \lambda^2(H'|\psi_n^{(1)}\rangle + H_0|\psi_n^{(2)}\rangle) + \dots = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda(E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle) + \lambda^2(E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle) + \dots \quad (192)$$

Da Eq. (192) podemos obter uma equação para cada ordem em λ :

$$\begin{aligned} \lambda^0 &: H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \\ \lambda^1 &: H'|\psi_n^{(0)}\rangle + H_0|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \\ \lambda^2 &: H'|\psi_n^{(1)}\rangle + H_0|\psi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle \end{aligned}$$

e assim por diante. A partir daqui podemos voltar a tomar $\lambda = 1$, ou seja, $H = H_0 + H'$.

26. Aula 22: Teoria de perturbação: caso não degenerado

Para

$$H = H_0 + \lambda H',$$

onde conhecemos as soluções de H_0 :

$$H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle,$$

na aula passada mostramos que usando as expansões

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \\ |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots, \end{aligned}$$

podemos obter uma equação para cada ordem em λ :

$$\lambda^0 : H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (193)$$

$$\lambda^1 : H'|\psi_n^{(0)}\rangle + H_0|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (194)$$

$$\lambda^2 : H'|\psi_n^{(1)}\rangle + H_0|\psi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (195)$$

e assim por diante.

26.1. Teoria de perturbação em primeira ordem

A Eq. (193) nada mais é do que a solução de H_0 que conhecemos. Fazendo o sanduiche da Eq. (194) com $\langle\psi_n^{(0)}| \Rightarrow$

$$\langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|H_0|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle,$$

como $\langle\psi_n^{(0)}|H_0|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle$ e $\langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(1)} \Rightarrow$

$$E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (196)$$

O resultado na Eq. (196) é o resultado fundamental da **Teoria de perturbação em primeira ordem** e diz que a correção em primeira ordem da energia do sistema é o valor esperado do Hamiltoniano de perturbação, H' , nos autoestados do Hamiltoniano não perturbado, H_0 .

Para determinar $|\psi_n^{(1)}\rangle$ vamos fazer a expansão desse estado na base de H_0 :

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq n} c_j |\psi_j^{(0)}\rangle. \quad (197)$$

Veja que não há necessidade de se incluir $j = n$ na somatória na Eq. (198) uma vez que o primeiro termo na expansão em (191) já inclui $|\psi_n^{(0)}\rangle$. A Eq. (194) pode ser rescrita como

$$(H_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle = -(H' - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle,$$

e usando (197) nessa equação temos:

$$\begin{aligned} (H_0 - E_n^{(0)}) \sum_{j \neq n} c_j |\psi_j^{(0)}\rangle &= -(H' - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle \\ \sum_{j \neq n} c_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)})|\psi_j^{(0)}\rangle &= -(H' - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle. \end{aligned}$$

Fazendo o sanduiche dessa equação com $\langle\psi_k^{(0)}| \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \sum_{j \neq n} c_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)})\langle\psi_k^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle &= -\langle\psi_k^{(0)}|(H' - E_n^{(1)})|\psi_n^{(0)}\rangle \\ \sum_{j \neq n} c_j (E_j^{(0)} - E_n^{(0)})\delta_{kj} &= -\langle\psi_k^{(0)}|H'|\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\psi_k^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle, \end{aligned}$$

e para $k \neq n$ temos

$$c_k(E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) = -\langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \Rightarrow c_k = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

Com isso obtemos que a correção em primeira ordem para a função de onda é dada por

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq n} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} |\psi_j^{(0)}\rangle. \quad (198)$$

Veja que é fundamental que $j \neq n$ nessa somatória, e que os estados não sejam degenerados. Com as correções em (196) e (198) os autovalores e autoestados de $H = H_0 + H'$ em **primeira ordem em Teoria de Perturbação** são:

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle,$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{j \neq n} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} |\psi_j^{(0)}\rangle.$$

Observa-se que enquanto as correções em primeira ordem na energia levam a valores muito próximos dos exatos, as correções em primeira ordem na função de onda são, em geral, não satisfatórias.

Como exemplo vamos considerar um sistema de dois níveis cujo Hamiltoniano é dado por $H = H_0 + H'$ com $H_0 = -\varepsilon|1\rangle\langle 1| + \varepsilon|2\rangle\langle 2|$ e $H' = \frac{\varepsilon}{2}|1\rangle\langle 1| + \frac{\varepsilon}{2}|1\rangle\langle 2| + \frac{\varepsilon}{2}|2\rangle\langle 1|$, onde ε é um número real com dimensão de energia. Veja que os termos de H' são metade dos termos de H_0 e, portanto, a teoria de perturbação faz sentido. Em notação matricial temos

$$H_0 = \begin{pmatrix} -\varepsilon & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix}, \quad H' = \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon}{2} & \frac{\varepsilon}{2} \\ \frac{\varepsilon}{2} & 0 \end{pmatrix}.$$

Os autoestados de H_0 são

$$|1^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

com autovalores $E_1^{(0)} = -\varepsilon$ e $E_2^{(0)} = \varepsilon$ respectivamente. As correções em primeira ordem na energia são dadas por (196):

$$E_1^{(1)} = \langle 1^{(0)} | H' | 1^{(0)} \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon}{2} & \frac{\varepsilon}{2} \\ \frac{\varepsilon}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon}{2} \\ \frac{\varepsilon}{2} \end{pmatrix} = \frac{\varepsilon}{2} \Rightarrow E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = -\frac{\varepsilon}{2}$$

$$E_2^{(1)} = \langle 2^{(0)} | H' | 2^{(0)} \rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon}{2} & \frac{\varepsilon}{2} \\ \frac{\varepsilon}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon}{2} \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow E_2 = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} = \varepsilon$$

Neste caso podemos comparar com os resultados exatos já que para

$$H = H_0 + H' = \begin{pmatrix} -\frac{\varepsilon}{2} & \frac{\varepsilon}{2} \\ \frac{\varepsilon}{2} & \varepsilon \end{pmatrix},$$

os autovalores são determinados pela equação $\det[H - E] = 0 \Rightarrow$

$$\begin{vmatrix} -\frac{\varepsilon}{2} - E & \frac{\varepsilon}{2} \\ \frac{\varepsilon}{2} & \varepsilon - E \end{vmatrix} = (E - \varepsilon) \left(E + \frac{\varepsilon}{2} \right) - \frac{\varepsilon^2}{4} = E^2 - \frac{\varepsilon}{2}E - \frac{3\varepsilon^2}{4} = 0 \Rightarrow E_{\pm} = \frac{\varepsilon}{4} \pm \frac{\varepsilon}{4} \sqrt{13},$$

ou seja, $E_+ \approx 1.15\varepsilon$, $E_- \approx -0.65\varepsilon$, que são valores bem próximos dos obtidos usando teoria de perturbação em primeira ordem.

As correções em primeira ordem para os autoestados são dadas por (198):

$$|1^{(1)}\rangle = \frac{\langle 2^{(0)} | H' | 1^{(0)} \rangle}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} |2^{(0)}\rangle = -\frac{1}{2\varepsilon} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon}{2} & \frac{\varepsilon}{2} \\ \frac{\varepsilon}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} |2^{(0)}\rangle = -\frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$|2^{(1)}\rangle = \frac{\langle 1^{(0)}|H'|2^{(0)}\rangle}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}|1^{(0)}\rangle = \frac{1}{2\varepsilon} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon}{2} & \frac{\varepsilon}{2} \\ \frac{\varepsilon}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} |1^{(0)}\rangle = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

e com isso temos que os autoestados em primeira ordem em teoria de perturbação são dados por

$$|1\rangle = |1^{(0)}\rangle + |1^{(1)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{1}{4} \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = |2^{(0)}\rangle + |2^{(1)}\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Veja que esses estados não estão normalizados. Esse é um fato quando se usa teoria de perturbação, porque os estados são normalizados apenas até a ordem da expansão, e o fator 1/4 nesses estados já é de segunda ordem na correção.

Veja que o fator de normalização seria $\sqrt{\frac{16}{17}} \sim 1$. Apesar desses estados não serem normalizados, eles são ortogonais. Fica como exercício calcular os autoestados exatos do problema.

Vamos agora fazer o **exercício 1 da lista 9**:

1) Suponha que se coloque um “calombo” na forma de uma função delta de Dirac no centro do poço quadrado infinito:

$$H' = \alpha\delta(x - a/2),$$

onde α é constante.

a) Encontre a correção de primeira ordem para a energia. Explique porque as energias não sofrem correções para n par.

Resp. No poço quadrado infinito, com $V = 0$ para $0 < x < a$, as auto funções e autovalores do Hamiltoniano não perturbado são:

$$\psi_n^{(0)}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle = \int_0^a dx (\psi_n^{(0)})^*(x) \alpha \delta(x - a/2) \psi_n^{(0)}(x) = \frac{2\alpha}{a} \sin^2 \frac{n\pi}{2} = \begin{cases} 0 & \text{para } n \text{ par} \\ \frac{2\alpha}{a} & \text{para } n \text{ ímpar} \end{cases}$$

ou seja

$$E_{2n}^{(1)} = 0, \quad E_{2n-1}^{(1)} = \frac{2\alpha}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Como para n par $\psi_n^{(0)}(a/2) = 0 \Rightarrow$ a partícula não sente H' e, portanto, sua autoenergia não é alterada.

b) Encontre os três primeiros termos não nulos para a expansão da correção da função de onda do estado fundamental.

Resp.

$$\psi_1^{(1)}(x) = \sum_{j \neq 1} c_j \psi_j^{(0)}(x), \quad \text{com } c_j = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H' | \psi_1^{(0)} \rangle}{E_1^{(0)} - E_j^{(0)}} = \frac{2ma^2}{\hbar^2 \pi^2} \left(\frac{1}{1-j^2} \right) \frac{2\alpha}{a} \int_0^a dx \sin \frac{j\pi x}{a} \delta(x - a/2) \sin \frac{\pi x}{a},$$

ou seja

$$c_j = \frac{4ma\alpha}{\hbar^2 \pi^2} \left(\frac{1}{1-j^2} \right) \sin \frac{\pi}{2} \sin \frac{j\pi}{2} = \begin{cases} 0 & \text{para } j \text{ par} \\ -\frac{4ma\alpha}{\hbar^2 \pi^2} \left(\frac{1}{1-j^2} \right) & \text{para } j = 3, 7, \dots \\ \frac{4ma\alpha}{\hbar^2 \pi^2} \left(\frac{1}{1-j^2} \right) & \text{para } j = 5, 9, \dots \end{cases}$$

Assim, os três primeiros termos não nulos da expansão são dados por

$$\psi_1^{(1)}(x) = \frac{4ma\alpha}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2}{a}} \left(\frac{1}{8} \sin \frac{3\pi x}{a} - \frac{1}{24} \sin \frac{5\pi x}{a} + \frac{1}{48} \sin \frac{7\pi x}{a} + \dots \right).$$