Mecânica Quântica

Obra coletiva

Sumário

1 Introdução **5**

2 Pré-requisitos e requisitos paralelos **6**

3 O princípio da incerteza **7**

4 O conceito de estado **9**

5 O princípio de superposição **10**

6 Operadores **12**
6.1 Valor médio 13
6.2 Adição e subtração de operadores 17

7 A energia e a equação de Schrödinger **18**
7.1 Exercícios 20
7.2 A derivada no tempo de um operador 22
7.3 O comutador de $\hat{p}$ e $\hat{q}$ 23

8 Estados estacionários **24**

9 Poço quadrado unidimensional infinito **26**

10 Exemplos simples **29**
10.1 Poço quadrado unidimensional 29
10.2 Conectando as soluções 31
10.3 A equação da continuidade 37
10.4 A barreira de potencial 39
10.4.1 Condições de contorno 43

11 Algumas técnicas matemáticas **45**
11.1 A função delta de Dirac 45
11.2 Integral de Fourier 46

12 O espectro contínuo **47**

13 O oscilador harmônico **50**
13.1 Exercícios 58

14 Operadores unitários e simetrias **59**
14.1 Exemplos de operadores unitários 61
14.2 Exercícios 62

15 Rotações e o momento angular **63**

16 Autofunções do momento angular **67**
16.1 As autofunções da componente z do momento angular 67
16.2 Autofunções simultâneas do momento angular total e da componente z 68
16.2.1 Construção dos harmônicos esféricos 70
16.3 Exercícios 74

17 Potenciais com simetria central **75**

18 O átomo de Hidrogênio **76**
18.1 Determinando o comportamento assintótico 78
18.2 As soluções da equação radial 79
18.3 Algumas propriedades do átomo de hidrogênio 83
18.4 Exercícios 86

19 A notação de Dirac **87**

20 O Spin **91**
20.1 Elementos de matriz 92
20.2 As matrizes de Pauli 96
20.3 Interação Eletromagnética: Formalismo Hamiltoniano 98
20.3.1 Apêndice: O teorema de Euler 102
20.4 Acoplamento do spin com o campo magnético 102

21 As desigualdades de Heisenberg **104**
21.1 A relação de incerteza energia x tempo 106

22 Teoria das perturbações **109**
22.1 Perturbação de estados estacionários 109
22.2 Exemplo trivial: Oscilador Harmônico com perturbação linear 113
22.3 Correções de segunda ordem 114

23 Perturbações de um nível degenerado **115**
23.1 Reobtendo as fórmulas gerais 116
23.2 Quando o nível é degenerado... 117
23.3 O efeito Zeeman anômalo 120
23.4 Exercícios 121
23.4.1 Unidades e fatores de conversão 122
23.4.2 Exercício resolvido 124
23.4.3 Exercício resolvido (*Enrico Fermi, 1954*) 126
23.4.4 Prova simulada 129
23.4.5 Soluções de alguns problemas 130
23.4.6 Mais exercícios resolvidos 133

24 Perturbações dependentes do tempo **134**

25 Perturbação periódica próxima à ressonância **138**

26 Forças de van der Waals **142**
26.1 Introdução 142
26.2 O trabalho de Debye 142
26.2.1 A equação de van der Waals 143
26.3 Causa da Coesão 143
26.3.1 A teoria de London 145
26.3.2 Referências 145
26.4 Relação com a energia do ponto zero 146
26.5 Tratamento perturbativo das forças de van der Waals 149
26.6 Apêndice 153

27 Sistemas compostos **155**
27.1 Exercícios 161

28 Partículas idênticas **161**
28.1 O princípio de Pauli 162
28.1.1 Adição de momento s angulares 163

29 O caso quase-clássico **164**
29.1 Regra de transição 170
29.2 Exemplo 171
29.3 Exemplo: oscilador harmônico 172

30 O poço duplo. **173**

31 Sistemas de dois níveis **177**

32 A molécula da amônia **181**

33 A Mecânica Quântica Relativista **181**
33.1 Introdução 181
33.2 A equação de Schrödinger livre 182
33.3 A equação de Klein-Gordon 182
33.4 A equação de Dirac 183
33.4.1 Interpretação probabilística 184
33.4.2 Determinação das matrizes de Dirac 185
33.4.3 Formulação covariante da equação de Dirac 187
33.4.4 Corrente de Probabilidade 188
33.4.5 Soluções especiais: partícula em repouso 188
33.4.6 Soluções de energia negativa 190
33.4.7 Interação com o campo eletromagnético 190
33.5 A anti-matéria 191
33.5.1 As soluções de onda plana 191
33.5.2 A função de onda do buraco 192

34 Apêndice Matemático 1 **193**
34.1 Operadores e suas representações matriciais 193
34.1.1 Transformações entre bases 195
34.1.2 Matrizes equivalentes 196
34.1.3 Autovalores de uma matriz 197
34.2 Diagonalização de uma matriz 199
34.2.1 Exemplo 201
34.2.2 Exercícios 203

35 Apêndice matemático 2 **204**
35.1 A equação de Laplace 204
35.2 O Oscilador Harmônico 207
35.3 O Campo Uniforme 210
35.3.1 Comportamento Assintótico 214
35.4 Apêndice do apêndice: O Método do Ponto Sela 219

35.4.1 Exemplo simples 220

36 Apêndice 3: Ótica geométrica 223
36.1 Equações de Maxwell 223
36.2 A equação do eikonal 224
36.3 Exemplos 225
36.4 n é constante 225
36.5 Dois meios homogêneos 226
36.6 Simetria esférica 226
36.7 Curvatura dos raios de luz 227
36.8 Lentes esféricas 231
36.9 A primeira refração 234
36.10A segunda refração 235
36.11A equação dos focos conjugados 238

1 Introdução

Estas notas destinam-se a auxiliar o estudo dos alunos que estão assistindo o meu curso, um curso introdutório de mecânica quântica no quarto semestre do Curso de Ciências Moleculares da Universidade de São Paulo. Estão evoluindo para um livro, mas ainda não o são.

Em particular, não há qualquer pretensão de originalidade. Trata-se aqui de conhecimento estabelecido e amplamente exposto por muitos autores. Em particular, apoiamo-nos extensamente na referência principal, Landau, Lifshitz, [3] partes do qual são aqui reproduzidas, mudando-se apenas a língua.

Os alunos que assistem este curso tiveram um semestre de físico-química onde utilizaram métodos de mecânica quântica no estudo da espectroscopia atômica e molecular, o que os coloca em uma situação insólita: fizeram os exercícios antes de ter a teoria! Por isso este curso tem a preocupação de apresentar uma formulação conceitualmente acurada daquelas partes da mecânica quântica que são mais usadas em físico-química. Isto explica porque, por exemplo, não tratamos de fenômenos de espalhamento e porque, por outro lado, tratamos de simetrias, momento angular e métodos perturbativos em maior detalhe do que se costuma fazer em cursos dados em um quarto semestre. Compare-se-o, por exemplo, com os excelentes tratamentos de Wichmann[11] e Nussenzveig[12], que diferem notavelmente deste texto porque escolheram estratégias diferentes: Wichmann realiza um soberbo *tour* pela fenomenologia da física moderna, e não faz praticamente cálculos quânticos; Nussenzveig, que ocupa menos de 1/3 do semestre com mecânica quântica, seleciona um núcleo muito mais restrito da matéria, essencialmente sistemas de dois níveis,

e produz um extrato de alta qualidade dos princípios da teoria. Ambos quase não usam matemática que não seja de domínio público. Ambos são fortemente recomendados como leitura paralela.

O volume 3 das famosas Feynman Lectures[13] é um outro caso. O esplêndido livro de Feynman é, ao contrário do que se diz, um texto avançado, requerendo ou um talento excepcional, para aproveitá-lo como primeiro texto, ou um considerável grau de maturidade em física, para acompanhar os vôos do mestre. Os alunos podem começar a lê-lo, diria eu, após uns dois meses deste curso. Ideal para uma leitura posterior ao curso.

Mais próximo a este texto, mas muito mais extenso, com cerca de 650 páginas, está o livro de French e Taylor [14], cobrindo terreno semelhante. Se fosse mais curto eu não precisaria produzir estas notas.

Finalmente, a influência do livro onde eu estudei, Landau, Lifshitz[3], é dominante e deliberada. Em minha opinião trata-se do melhor texto existente. Contudo, foi escrito para estudantes supostamente em nível mais avançado do que aqueles aos quais me dirijo. Talvez eu pudesse resumir o objetivo deste curso assim: procura-se preparar os alunos para a leitura e uso do magnífico "Landau". Principalmente nos primeiros capítulos, segui fielmente o grande texto russo, com as adaptações que se fizeram necessárias. Uma alternativa à altura do "Landau" existe agora, em português: o magnífico livro do professor Toledo Piza[17].

2 Pré-requisitos e requisitos paralelos

Solicita-se ao leitor que estude, antes de prosseguir na leitura destas notas, o capítulo 1 do Volume III das *Feynman Lectures on Physics*, que contém uma excelente descrição da experiência da difração por duas fendas, conhecida como *experiência de Young*, realizada com elétrons, em lugar da luz (que Young usou). Quando eu conseguir realizar isto tão bem quanto Feynman, este pré-requisito será substituído por um capítulo introdutório adicional. A previsão de tempo para que isto aconteça é de, mais ou menos, da ordem da idade do universo.

Dos requisitos paralelos, o mais importante é o estudo. A mecânica qûantica é uma experiência nova e estranha, mais estranha do que a teoria da relatividade, e requer hábitos de pensamento novos, que precisam ser adquiridos aos poucos, ao longo do curso, para não dizer ao longo da vida[1]. Estudar só perto da prova não basta, é quase inútil. Jean Dieudonné, grande matemático francês da escola Bourbaki, menciona, em seu grande

[1] "The newer concepts of physics can be mastered only by long familiarity with their properties and uses" (Dirac).

tratado *Treatise on Analysis*[16], a necessidade de adquirir-se a *intuição do abstrato*. Também aqui precisamos dela. De fato, Dirac, em sua grande obra-prima[1], que muitos consideram o maior livro de física desde os *Principia* de Newton[15], diz: *Mathematics is the tool specially suited for dealing with abstract concepts of any kind and there is no limit to its power in this field. For this reason a book on the new physics, if not purely descriptive of experimental work, must be essentially mathematical.*

Outro requisito paralelo é a leitura de um livro de qualidade, além destas notas. Sugiro desde logo a leitura do prefácio e dos parágrafos 1, 2, 3 e 4 do livro de Dirac[1], que pode ser feita logo no começo do curso.

3 O princípio da incerteza

A "experiência de Young" para elétrons, em particular a formação de uma figura de interferência mesmo quando o feixe de elétrons é tão rarefeito que não há dúvida de que os elétrons chegam um a um na tela, mostra que a física dos elétrons é incompatível com o conceito de trajetória.

Não existe, na mecânica quântica, o conceito de trajetória

Isto é o conteúdo do princípio da incerteza, um dos fundamentos da mecânica quântica, descoberto por Werner Heisenberg em 1927.

A maneira de se obter informações sobre um sistema quântico (que chamaremos, para simplificar, de *elétron*) é realizar interações entre ele e objetos clássicos, denominados aparelhos. Por hipótese esses aparelhos podem ser descritos pela mecânica clássica com a precisão que quisermos. Quando um elétron interage com um aparelho, o estado deste último é modificado. A natureza e magnitude dessa modificação dependem do estado do elétron, e servem, por isso, para caracterizá-lo quantitativamente. A interação entre o elétron e o aparelho é denominada medida. Um aparelho não precisa ser macroscópico. O movimento de um elétron numa câmara de Wilson é observado por meio da trajetória nebulosa que ele deixa; a espessura dessa trajetória é grande, comparada com as dimensões atômicas. Quando a trajetória de um elétron é determinada com essa baixa precisão, ele é um objeto inteiramente clássico.

A mecânica quântica, ao menos em seu estágio atual, ocupa um lugar pouco usual entre as teorias físicas: ela contém a mecânica clássica como um caso limite, e, ao mesmo tempo, necessita desse caso limite para estabelecer a sua linguagem.

O problema típico da mecânica quântica consiste em predizer o resultado de uma medida a partir dos resultados de um certo número de medidas anteriores. Além disso, veremos mais tarde que, em comparação com a mecânica clássica, a mecânica quântica restringe os valores das quantidades físicas medidas (por exemplo, a energia). Os métodos da mecânica quântica permitem a determinação desses valores admissíveis.

O processo de medida na mecânica quântica tem uma propriedade muito importante: a medida sempre afeta o elétron medido, e é impossível, por questões de princípio, tornar o efeito da medida sobre o elétron arbitrariamente pequeno (como pode ser suposto na física clássica). Quanto mais exata a medida, mais intenso é o efeito sobre o elétron, e é somente em medidas de pouca precisão que o efeito da medida sobre o elétron pode ser considerado pequeno.

É um dos postulados fundamentais da mecânica quântica que as coordenadas, ou seja, a posição de um elétron pode sempre ser determinada com precisão arbitrária [2]. Suponhamos que, a intervalos definidos Δt, sejam feitas medidas sucessivas das coordenadas de um elétron. Os resultados não estarão, em geral, sobre uma curva lisa. Ao contrário, quanto menor o valor de Δt, mais descontínuos e desordenados serão os resultados, de acordo com o fato de que não existe uma trajetória para o elétron. Uma trajetória razoavelmente lisa só é obtida se as coordenadas do elétron forem medidas com pouca precisão, como no caso de uma câmara de Wilson. Para informações sobre o que é uma câmara de Wilson, veja

`http://rd11.web.cern.ch/RD11/rkb/PH14pp/node29.html#28`

Se, mantendo-se imutada a precisão das medidas de posição, diminuirmos os intervalos Δt entre as medidas, então medidas adjacentes darão valores vizinhos às coordenadas. Contudo, os resultados de uma série de medidas sucessivas, embora estejam em uma região reduzida do espaço, estarão distribuídas, nessa região, de uma forma totalmente irregular, e nunca em cima de uma curva lisa. Em particular, quando Δt tende a zero, os resultados das medidas adjacentes de nenhuma maneira tende a a estar sobre uma reta. Ora, a velocidade tem a direção da reta que, na física clássica, é obtida nesse limite. Esta circunstância mostra que, na mecânica quântica, não existe a velocidade da partícula no sentido clássico do termo, isto é, o limite de $(\Delta\vec{r}/\Delta t)$ quando $\Delta t \to 0$.

Enquanto, na mecânica clássica, a partícula tem posição e velocidade bem definidas em cada instante, na mecânica quântica a situação é bem

[2] Isto não está em contradição com as relações de incerteza. Elas dizem que não é possível determinar simultaneamente posição **e** momento .

diferente. Se, como resultado de uma medida, determinam-se as coordenadas de um elétron, então sua velocidade é totalmente indefinida. Se, ao contrário, determina-se a velocidade de um elétron, então ele não pode ter uma posição definida no espaço. Assim, na mecânica quântica, a posições e a velocidade de um elétron são quantidades que não podem ter, simultaneamente, valores definidos.

4 O conceito de estado

Na mecânica clássica conhece-se o estado de um sistema quando são conhecidas todas as posições e todas as velocidades dos pontos do sistema, em um determinado instante. A partir desses dados é possível predizer todo o futuro, e reconstruir todo o passado do sistema. Ou seja, conhece-se o estado de um sistema quando se pode prever o futuro do sistema com a maior precisão possível (no caso da mecânica clássica essa precisão é total).

Na mecânica quântica tal descrição é impossível, uma vez que as coordenadas e as velocidades não podem existir simultaneamente. Assim, a descrição de um estado na mecânica quântica é feita em termos de menos quantidades do que na mecânica clássica. Segue-se disso uma conseqüência muito importante. Enquanto a descrição clássica permite prever o movimento futuro com total precisão, a descrição menos detalhada da mecânica quântica não permite essa precisão. Isto significa que, mesmo que se conheça o estado de um elétron, seu comportamento em instantes sucessivos é, em princípio, incerto. A mecânica quântica não pode fazer previsões exatas. Para um dado estado inicial do elétron, uma medida subseqüente pode dar vários resultados. O problema típico da mecânica quântica é determinar a probabilidade de se obter cada um dos resultados possíveis, ao realizar uma medida (ocasionalmente a probabilidade de se obter um determinado valor pode ser 1, e a de todos os outros zero!).

Os processos de medida na mecânica quântica podem ser divididos em duas classes. Em uma, que contém a maioria das medidas, estão aquelas que, para qualquer estado do sistema, conduzem apenas a resultados mais ou menos prováveis. A outra classe contém medidas tais que, dado um qualquer dos resultados possíveis dessa medida, existe um estado do sistema no qual a medida dá, com certeza, aquele valor. Essas medidas são ditas previsíveis, e desempenham um papel importante na formulação da mecânica quântica. As propriedades físicas do sistema que são determinadas por medidas desse tipo são chamadas quantidades físicas ou observáveis do sistema.(Ver Landau, Lifshitz)

Veremos no que segue que, dado um conjunto de quantidades físicas, nem

sempre é possível medí-las simultaneamente, isto é, nem sempre é possível que todas tenham valores definidos ao mesmo tempo. Vimos que este é o caso para a posição e a velocidade de um ponto material, por exemplo.

Um papel fundamental é desempenhado por conjuntos de quantidades físicas com a seguinte propriedade: elas podem ser medidas simultaneamente mas, se elas têm todas valores definidos, nenhuma outra quantidade física independente pode ter um valor definido nesse estado.

Tais conjuntos de quantidades físicas são denominados conjuntos completos de observáveis compatíveis. Um conjunto completo fornece uma descrição máxima do sistema, e, portanto, caracteriza um estado do sistema.

5 O princípio de superposição

Seja q o conjunto das coordenadas de um sistema quântico [3], e dq o produto das diferenciais dessas coordenadas [4]. Por exemplo, se $q = \{x, y, z\}$, $dq = dxdydz$.

O estado de um sistema é descrito por uma função complexa $\psi(q)$ das coordenadas. O quadrado do módulo dessa função determina a distribuição de probabilidades dos valores das coordenadas:

$$|\psi(x, y, z)|^2 dxdydz$$

é a probabilidade de que uma medida realizada sobre o sistema encontre os valores das coordenadas entre x e $x + dx$, y e $y + dy$, z e $z + dz$. A função ψ é denominada *função de onda* do sistema.

O conhecimento da função de onda permite, em princípio, calcular a probabilidade dos vários resultados de qualquer medida (não necessariamente das coordenadas). Essas probabilidades são expressões bilineares em ψ e ψ^* (* representando a operação de tomar o complexo conjugado), do tipo

$$\int dq \psi(q)^* \phi(q) \psi(q)$$

ou

$$\int dq \psi(q)^* \frac{\partial}{\partial q} \psi(q)$$

por exemplo.

O estado de um sistema varia, em geral, com o tempo. Em conseqüência, a função de onda é uma função também do tempo, $\psi(q, t)$. Se a função

[3] Abuso de linguagem. Todos os sistemas são quânticos. A expressão correta seria "sistema incorretamente descrito pela física clássica".

[4] Ou melhor, o elemento de volume em termos dessas coordenadas.

de onda é conhecida em um instante inicial, segue, do conceito da descrição completa, que ela está, em princípio, determinada em cada instante sucessivo. A dependência precisa da função de onda com o tempo é determinada por uma equação denominada equação de Schrödinger .

A probabilidade de que as coordenadas de um sistema tenham *qualquer* valor, é 1. Devemos, então, ter

$$\int |\psi(q)|^2 dq = 1 \ ,$$

pois a integral acima é exatamente esta probabilidade.

Seja $\psi(q)$ a função de onda de um sistema. Considere a função

$$\psi'(q) = \psi(q)e^{i\alpha}$$

onde α é um número real. Como as probabilidades dos vários resultados são expressões da forma

$$\int dq\psi^*(q)\phi(q)\psi(q)$$

e como

$$\int dq\psi^*(q)\phi(q)\psi(q) = \int dq\psi'^*(q)\phi(q)\psi'(q) \ ,$$

vemos que $\psi'(q)$ é uma descrição da função de onda do sistema tão boa quanto $\psi(q)$. Diz-se , por isso, que a função de onda de um sistema está definida a menos de uma fase, ou seja, que, se $\psi(q)$ é função de onda de um sistema, $\psi'(q)$ também é.[5]

Seja S um sistema físico que pode existir tanto num estado de função de onda $\psi_1(q)$ como no estado de função de onda $\psi_2(q)$. A medida de uma quantidade física f dá, por hipótese, o resultado f_1, com probabilidade 1, se o sistema estiver em ψ_1, e o resultado f_2, também com probabilidade 1, se o sistema estiver em ψ_2. Postula-se então que:

(1)Toda função da forma $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$, onde c_1 e c_2 são números complexos, é também um estado do sistema.
(2)Neste estado, uma medida de f dará *ou* o resultado f_1 *ou* o resultado f_2.

[5]Na realidade, há quantidades físicas também da forma

$$\int dq\psi^*(q)\phi(q)\xi(q)$$

onde $\xi(q)$ é outra função de onda. Como essas quantidades também devem permanecer inalteradas, é necessário acrescentar que a trasformação

$$\psi'(q) = e^{i\alpha}\psi(q)$$

deve ser tal que *o mesmo* α é usado para todas as funções de onda.

Este postulado é denominado princípio de superposição. Segue dele que a equação de Schrödinger deve ser linear em ψ.

Considere um sistema composto de duas partes, e suponha que o estado do sistema seja dado de uma maneira tal que cada uma de suas partes possui uma descrição completa.[6] Então as probabilidades das coordenadas q_1, da parte 1, são independentes das probabilidades das coordenadas q_2, da parte 2. Seja $\psi_{12}(q_1, q_2)$ a função de onda do sistema todo, e $\psi_1(q_1)$ e $\psi_2(q_2)$ as funções de onda das partes 1 e 2, respectivamente. Então,

$$\psi_{12}(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \ ,$$

pois, então,

$$|\psi_{12}(q_1, q_2)|^2 = |\psi_1(q_1)|^2|\psi_2(q_2)|^2$$

o que significa que as probabilidades são independentes.

Se, além disso, essas partes não interagirem, vale ainda a relação

$$\psi_{12}(q_1, q_2, t) = \psi_1(q_1, t)\psi_2(q_2, t)$$

6 Operadores

Seja f uma quantidade física que caracteriza o estado de um sistema quântico. Os valores que uma dada quantidade física pode assumir são chamados de autovalores . O conjunto dos autovalores é o espectro. Na mecânica clássica as quantidades físicas são contínuas.[7] Na mecânica quântica, não necessariamente. Pode haver espectros discretos ou espectros contínuos. Vamos supor, para simplificar, que o espectro de f seja discreto. Os autovalores de f serão denotados por f_n, $(n = 0, 1, 2..)$. A função de onda do sistema, no estado em que f tem o valor f_n, será denotada por ψ_n. Essas funções são chamadas autofunções de f. Para cada uma delas,

$$\int dq|\psi_n|^2 = 1$$

Um dos princípios básicos da mecânica quântica é este:

(I) O conjunto das autofunções de uma quantidade física f é completo. Isto é, dada uma função de onda qualquer ψ do sistema, podemos expandí-la em autofunções de f assim:

$$\psi = \sum_n a_n\psi_n$$

[6] Isto quer dizer que a função de onda de cada uma das partes tem um "futuro" totalmente previsível, ou seja, que as duas partes do sistema são *independentes*.

[7] *Natura non facit saltus*, Isaac Newton.

onde os a_n são números complexos.

(II)Fazendo-se uma medida de f em ψ, a probabilidade de se obter o valor f_n é dada por $|a_n|^2$.
Em conseqüência, devemos ter

$$\sum_n |a_n|^2 = 1$$

pois $\sum_n |a_n|^2$ é a probabilidade de, medindo-se f, obter-se qualquer um dos valores possíveis.

Temos, então, o resultado

$$\sum_n a_n a_n^* = \int dq \psi \psi^*$$

Por outro lado, temos

$$\psi^* = \sum a_n^* \psi_n^*$$

logo,

$$\begin{aligned} \int dq \psi \psi^* &= \int \psi \sum_n a_n^* \psi_n^* dq \\ &= \sum_n a_n^* \int \psi_n^* \psi dq \\ &= \sum_n a_n^* a_n \end{aligned}$$

de onde se conclui que

$$a_n = \int \psi_n^* \psi dq$$

Finalmente, usando $\psi = \sum_m a_m \psi_m$, temos

$$a_n = \int dq \psi_n^* \sum_m a_m \psi_m = \sum_m a_m \int \psi_n^* \psi_m dq$$

de onde se conclui que

$$\int dq \psi_n^* \psi_m = \delta_{nm}$$

Diz-se então que as autofunções são ortogonais.

6.1 Valor médio

Vamos introduzir agora o conceito de valor médio $\overline{f}$ da quantidade física f em um dado estado. Sejam f_n os valores possíveis de f, ou seja, seus autovalores

. Sejam $|a_n|^2$ as probabilidades de cada um dos autovalores , no estado em questão. Define-se então o valor médio como

$$\overline{f} = \sum_n f_n |a_n|^2$$

Usa-se também a notação $\langle f \rangle$, para a mesma quantidade. Queremos encontrar uma expressão para $\overline{f}$ em termos da função de onda do estado considerado. Seja ψ esta função. Para fazer isso vamos associar à quantidade física f um operador linear $\hat{f}$ que atua sobre as funções de onda. Seja $\hat{f}\psi$ a função obtida quando $\hat{f}$ atua sobre ψ. Queremos, de $\hat{f}$, que

$$\overline{f} = \int dq \psi^* (\hat{f}\psi)$$

para qualquer estado ψ (lembre-se que estipulamos que as quantidades físicas deveriam ser expressões bilineares na função de onda). Então,

$$\overline{f} = \sum_n f_n a_n a_n^* = \int dq \psi^* \sum_n a_n f_n \psi_n$$

onde usamos $a_n = \int dq \psi^* \psi_n$, obtido anteriormente. Vemos, primeiramente, que

$$\overline{f}\psi = \sum_n a_n f_n \psi_n$$

Ora,

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n \ ,$$

de maneira que $\overline{f}$ é linear, e que

$$\hat{f}\psi_n = f_n \psi_n$$

Sumarizando:

$$\begin{aligned}
\hat{f}\psi_n &= f_n \psi_n && (1)\\
\hat{f} &= \int dq \psi^* \hat{f} \psi && (2)\\
a_n &= \int dq \psi_n^* \psi && (3)\\
\int dq \psi_n^* \psi_m &= \delta_{nm} && (4)
\end{aligned}$$

Os valores assumidos por uma quantidade física são reais. Portanto, os valores médios $\overline{f}$ de uma quantidade física são também reais, como se vê de $\overline{f} = \sum_n f_n |a_n|^2$. Note-se (exercício fácil), que, se o estado for uma autofunção de f, o valor médio $\overline{f}$ coincide com o autovalor de f nesse estado.

Do fato de $\overline{f}$ ser real segue uma propriedade importante dos operadores associados a quantidades físicas:

$$\overline{f} = \int dq\psi^* \hat{f}\psi = \overline{f}^* = \left(\int dq\psi^* \hat{f}\psi\right)^* \tag{5}$$

Ora,

$$\left(\int dq\psi^*(\hat{f}\psi)\right)^* = \int \left(\psi^*(\hat{f}\psi)dq\right)^* = \int \psi(\hat{f}\psi)^* dq = \int \psi\hat{f}^*\psi^* dq \tag{6}$$

onde $\hat{f}^*$ é definido assim: se $\hat{f}\psi = \phi$, então $\hat{f}^*$ é o operador tal que $\hat{f}^*\psi^* = \phi^*$.[8] Então,

$$\int \psi^* \hat{f}\psi dq = \int \psi\hat{f}^*\psi^* dq$$

Vamos definir o operador transposto ${}^t\hat{f}$ do operador $\hat{f}$. Sejam ψ e ϕ funções arbitárias. Então ${}^t\hat{f}$ é tal que

$$\int \psi^*({}^t\hat{f})\phi dq = \int \phi\hat{f}\psi^* dq$$

Por exemplo, para $\psi = \phi$i,

$$\int \psi\hat{f}^*\psi^* dq = \int \psi^*({}^t\hat{f}^*)\psi dq$$

Da condição de realidade de $\overline{f}$, Eq.(6), temos

$$\int \psi^* \hat{f}\psi dq = \int \psi\hat{f}^*\psi^* dq = \int \psi^*({}^t\hat{f}^*)\psi dq \tag{7}$$

Comparando os dois extremos vemos que

$$\hat{f} = ({}^t\hat{f})^*$$

Operadores com esta propriedade são ditos hermiteanos. Logo, os operadores associados a quantidades físicas são operadores lineares hermiteanos.

Podemos, formalmente, considerar quantidades físicas complexas, isto é, cujos autovalores são complexos. Por exemplo, dadas as coordenadas x e y,podemos considerar a quantidade $x + iy$. Seja f uma quantidade desse tipo, e seja f^* a quantidade cujos autovalores são os complexo-conjugados dos autovalores de f. À quantidade f corresponde o operador $\hat{f}$. Denotemos por

[8]Por exemplo, seja $\hat{f} = -i\frac{\partial}{\partial x}$. Então, dado ψ qualquer, temos $\hat{f}\psi = -i\frac{\partial\psi}{\partial x}$. O operador $\hat{f}^*$ deve ser tal, então, que $\hat{f}^*\psi^* = (-i\frac{\partial\psi}{\partial x})^* = i\frac{\partial\psi^*}{\partial x}$. Logo, $\hat{f}^* = i\frac{\partial}{\partial x}$.

$\hat{f}^+$ o operador correspondente à quantidade f^*. Este operador é denominado o adjunto de $\hat{f}$.

O valor médio da quantidade f^* é dado por

$$\overline{f^*} = \int \psi^* \hat{f}^+ \psi dq$$

onde apenas adaptamos a definição de média de um operador.

Ora,

$$\overline{f} = \int \psi^* \hat{f} \psi dq$$

logo,

$$\overline{f}^* = \left(\int \psi^* \hat{f} \psi dq \right)^* = \int \psi \hat{f}^* \psi^* dq = \int \psi^* ({}^t\hat{f})^* \psi dq$$

Mas

$$\overline{f^*} = \sum_n f_n^* |a_n|^2 = \left(\sum_n f_n |a_n|^2 \right)^* = \overline{f}^*$$

Ou seja,

$$\int \psi^* \hat{f}^+ \psi dq = \int \psi^* ({}^t\hat{f})^* \psi dq$$

Comparando, temos

$$\hat{f}^+ = ({}^t\hat{f})^*$$

Em palavras, o adjunto é o transposto do conjugado.

A condição de hermiticidade de um operador, escrita anteriormente como

$$({}^t\hat{f}) = \hat{f}^*$$

pode agora ser escrita:

$$\hat{f} = \hat{f}^+$$

e os operadores hermiteanos são aqueles que coincidem com os adjuntos. Daí serem chamados também de auto-adjuntos.

Vamos agora mostrar que a ortogonalidade das autofunções de um operador hermiteano pode ser demonstrada diretamente. Sejam f_n e f_m dois autovalores diferentes do operador hermiteano $\hat{f}$. Sejam ψ_n e ψ_m as autofunções correspondentes. Então,

$$\hat{f}\psi_n = f_n \psi_n \quad (8)$$
$$\hat{f}\psi_m = f_m \psi_m \quad (9)$$

Multiplicando a primeira por ψ_m^*, temos

$$\psi_m^* \hat{f} \psi_n = \psi_m^* f_n \psi_n = f_n \psi_m^* \psi_n$$

e

$$\int dq\psi_m^* \hat{f}\psi_n = f_n \int dq\psi_m^*\psi_n \tag{10}$$

Tomando o complexo conjugado de (9) e multiplicando por ψ_n, temos $\psi_n\hat{f}^*\psi_m^* = f_m\psi_n\psi_m^*$. Integrando,

$$\int dq\psi_n \hat{f}^*\psi_m^* = f_m \int dq\psi_n\psi_m^* \tag{11}$$

$$\int dq\psi_m^*\hat{f}\psi_n - \int dq\psi_n\hat{f}^+\psi_m^* = (f_n - f_m)\int dq\psi_n\psi_m^* \tag{12}$$

Mas

$$\int dq\psi_n\hat{f}^*\psi_m^* = \int dq\psi_m^*({}^t\hat{f})^*\psi_n = \int dq\psi_m^*\hat{f}^+\psi_n = \int dq\psi_m^*\hat{f}\psi_n$$

pois $\hat{f}$ é hermiteano. Logo, o primeiro termo de (12) é zero. Conseqüentemente,

$$(f_n - f_m)\int \psi_n\psi_m^* dq = 0$$

e, como $f_n \neq f_m$, segue que

$$\int dq\psi_n\psi_m^* = 0 \quad (n \neq m)$$

6.2 Adição e subtração de operadores

Sejam f e g duas quantidades físicas que podem ter valores definidos simultaneamente. Sejam $\hat{f}$ e $\hat{g}$ seus operadores. Os autovalores da soma $f + g$ são a soma dos autovalores de f e de g. Considere o operador$\hat{f} + \hat{g}$, e sejam ψ_n as autofunções comuns a $\hat{f}$ e $\hat{g}$. Então,

$$\begin{aligned} \hat{f}\psi_n &= f_n\psi_n \\ \hat{g}\psi_n &= g_n\psi_n \end{aligned}$$

e, portanto,

$$(\hat{f} + \hat{g})\psi_n = (f_n + g_n)\psi_n$$

Este resultado pode ser generalizado para funções de onda quaisquer, assim:

$$(\hat{f} + \hat{g})\psi = \hat{f}\psi + \hat{g}\psi$$

Neste caso, tem-se

$$\overline{f+g} = \int \psi^*(\hat{f} + \hat{g})\psi dq = \int \psi^*\hat{f}\psi dq + \int \psi^*\hat{g}\psi dq = \overline{f} + \overline{g}$$

A multiplicação de operadores é definida assim:

$$(\hat{f}\hat{g})\psi = \hat{f}(\hat{g}\psi)$$

Suponhamos que ψ_n seja autofunção comum a $\hat{f}$ e $\hat{g}$. Então,

$$\hat{f}\hat{g}\psi_n = \hat{f}(\hat{g}\psi_n) = \hat{f}(g_n\psi_n) = g_n\hat{f}\psi_n = g_n f_n \psi_n$$

e

$$\hat{g}\hat{f}\psi_n = \hat{g}(\hat{f}\psi_n) = \hat{g}(f_n\psi_n) = f_n(\hat{g}\psi_n) = f_n g_n \psi_n$$

Logo, para as autofunções simultaneas, temos

$$(\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f})\psi_n = 0$$

Isto não é suficiente para se concluir que o operador

$$\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = 0\ .$$

Contudo, como o conjunto das autofunções ψ_n é completo, temos, dada uma função de onda arbitrária, que

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n$$

e

$$(\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f})\psi = \sum_n a_n (\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f})\psi_n = 0$$

Logo, o operador $\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}$ é zero como operador, pois leva qualquer função ao valor zero. Note-se que isto foi demonstrado para dois operadores que possuem um conjunto completo de autofunções comuns. No caso geral, esse comutador,

$$[\hat{f}, \hat{g}] \equiv \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}$$

é diferente de zero.

7 A energia e a equação de Schrödinger

A função de onda determina completamente o estado físico do sistema. Isto significa que, dada a função de onda ψ de um sistema no instante t, não somente todas as propriedades do sistema naquele instante estão descritas, mas também as propriedades em qualquer instante subseqüente (tudo isso, naturalmente, em termos do conceito de descrição completa admitido pela mecânica quântica). Matematicamente isto quer dizer que a derivada primeira

no tempo, $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ no instante t é determinada pelo valor de ψ no mesmo instante. Como a teoria é linear, essa relação é também linear. Vamos escrevê-la assim:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \tag{13}$$

onde $\hat{H}$ é um operador linear a ser determinado. A maneira mais direta de descobrir a natureza de $\hat{H}$ é impôr que, no limite clássico, as leis de Newton sejam obtidas. Usando argumentos de mecânica avançada mostra-se que $\hat{H}$ deve ser o hamiltoniano do sistema, ou seja, a energia escrita em termos dos momento s p_i e das coordenadas q_i do sistema, fazendo-se ainda a substituição

$$p_i = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q_i} \tag{14}$$

A equação (13) é denominada equação de Schrödinger , e desempenha, na mecânica quântica, papel semelhante ao da segunda lei de Newton na mecânica clássica.

Exemplos:
(2) A partícula livre unidimensional:

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} \\ \hat{p} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p^2} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ \hat{H}\psi &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} \end{aligned}$$

Equação de Schrödinger completa:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\,. \tag{15}$$

(2) A partícula livre tri-dimensional:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) \\ \hat{p_x} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{p_y} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{p_z} &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\\ \hat{H}\psi &= -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi\end{aligned}$$

Equação de Schrödinger completa:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi \tag{16}$$

(3) Partícula sobre a ação de um potencial:
Seja $V(x, y, z)$ a energia potencial da partícula. Na mecânica quântica o operador energia potencial, $\hat{V}(\vec{r})$ é definido por:

$$\hat{V}(\vec{r})\psi(\vec{r}) \equiv V(\vec{r})\psi(\vec{r})$$

ou seja, a ação do operador $\hat{V}(\vec{r})$ sobre a função $\psi(\vec{r})$ consiste simplesmente em multiplicá-la pelo número $V(\vec{r})$. Exemplo:
Oscilador harmônico unidimensional:

$$\begin{aligned}\hat{V}(x)\psi(x) &= V(x)\psi(x) = \frac{1}{2}kx^2\psi(x)\\ \hat{H}\psi &= -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi + \frac{1}{2}kx^2\psi\end{aligned}$$

7.1 Exercícios

1. Sejam $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x$, respectivamente, autofunções de H, com autovalores E_1 e E_2. $\psi_i(x) = \psi_i(x, t = 0)$. Seja $\Psi(x, t = 0) = a_1\psi_1(x) + a_2\psi_2(x)$. Determinar $\Psi(x, t)$ para $t > 0$.
Solução:
Temos

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\psi(x, t = 0) \tag{17}$$

Portanto,

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\left(a_1\psi_1(x) + a_2\psi_2(x)\right)) = a_1e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t}\psi(x, t = 0)+a_2e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}\psi_2(x, t = 0) \tag{18}$$

(a) Mostre que, nas condições acima,

$$\exp -\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\psi_1(x) = \exp -\frac{i}{\hbar}E_1t\psi_1(x)$$

(b) Demonstre a Eq.(17).
(c) As funções $\exp i(k_1x - \omega_1t)$, $\exp i(k_2x - \omega_2t)$ e $\exp -i(k_1x + \omega_1t)$ são soluções

estacionárias da equação de Schrödinger de uma partícula livre. Escreva essa equação de Schrödinger e mostre que isso é verdade. A soma das três é uma solução da mesma equação, logo é a função de onda de um estado de partícula livre. Se o sistema se encontra neste estado, quais os valores da energia que podem ser obtidos numa medida da energia do sistema, e qual é a probabilidade relativa deles. Por que eu estou falando de probabilidades relativas, em vez de em probabilidades simplesmente?

2.A função de onda de uma partícula livre de massa m, em movimento ao longo do eixo x, é, em $t = 0$, dada por

$$\psi(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2} \tag{19}$$

(a) Verifique se ela está normalizada.
(b)Usando

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} e^{-ikx} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \tag{20}$$

expanda $\psi(x)$ (da Eq.19) em autofunções simultâneas do momento e da energia , $\exp ikx$. Se a expansão for escrita

$$\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dk a(k) e^{ikx}$$

mostre que

$$a(k) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}$$

e que, portanto,

$$\psi(x,t) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} e^{ikx} e^{-\frac{i\hbar k^2 t}{2m}} \tag{21}$$

(c) Agora, num esforço de reportagem, calcule a integral em Eq.(21). (Use a Eq.(20) trivialmente modificada). Você deve achar

$$\psi(x,t) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{m}{m + 2i\alpha\hbar t}} e^{-\frac{\alpha m}{m+2i\alpha\hbar t} x^2} \tag{22}$$

(d)Verifique que a função de onda $\psi(x,t)$ da Eq.(22)satisfaz a equação de Schrödinger para a partícula livre.

7.2 A derivada no tempo de um operador

Diremos que um operador $\hat{\dot{f}}$ é a derivada no tempo do operador $\hat{f}$ se, sendo $\langle\hat{f}\rangle$ o valor médio de $\hat{f}$ num estado arbitrário, e $\langle\hat{\dot{f}}\rangle$ o valor médio de $\hat{\dot{f}}$ nesse mesmo estado, tivermos

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{f}\rangle = \langle\hat{\dot{f}}\rangle \tag{23}$$

Explicitando, devemos ter

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{f}\rangle = \frac{d}{dt}\int dq\psi^*\hat{f}\psi = \int dq\psi^*\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}\psi + \int dq\frac{\psi^*}{\partial t}\hat{f}\psi + \int dq\psi^*\hat{f}\frac{\partial\psi}{\partial t} \tag{24}$$

Usando a equação de Schrödinger , obtemos

$$\begin{aligned}\frac{\partial\psi^*}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar}\hat{H}^*\psi^* \\ \frac{\partial\psi}{\partial t} &= \frac{-i}{\hbar}\hat{H}\psi\end{aligned}$$

Usando esses resultados em (24), temos

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{f}\rangle = \int dq\psi^*\frac{\partial\hat{f}}{\partial t}\psi + \frac{i}{\hbar}\int dq\left(\hat{H}^*\psi^*\right)\hat{f}\psi - \frac{i}{\hbar}\int dq\psi^*\hat{f}\left(\hat{H}\psi\right) \tag{25}$$

O termo que contém a derivada parcial do operador só existe quando a expressão do operador contém parâmetros que dependam do tempo. Por exemplo, se tivéssemos uma partícula livre de massa variável, seu hamiltoniano seria

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m(t)}\vec{\nabla}^2 \tag{26}$$

e a derivada em questão seria dada por

$$\frac{\partial\hat{H}}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m^2(t)}\frac{dm}{dt}\vec{\nabla}^2$$

Na grande maioria dos casos este termo é inexistente.
Voltando à Eq.(25), e usando o fato de que $\hat{H}$ é hermiteano, temos

$$\int dq\left(\hat{H}^*\psi^*\right)\hat{f}\psi = \int dq\psi^*\hat{H}\hat{f}\psi = \int dq\psi^*\hat{H}\hat{f}\psi \tag{27}$$

e, conseqüentemente,

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{f}\rangle = \int\psi^*\left(\frac{\partial\hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{f} - \frac{i}{\hbar}\hat{f}\hat{H}\right)\psi \tag{28}$$

Como, por definição,

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{f}\rangle = \int dq\psi^*\hat{\dot{f}}\psi$$

temos que

$$\hat{\dot{f}} = \frac{\partial\hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H}\right) \tag{29}$$

Como dissemos, o caso mais importante é aquele em que $\frac{\partial\hat{f}}{\partial t} = 0$ (diz-se então que o operador não tem dependência explícita no tempo.) Neste caso,

$$\hat{\dot{f}} = \frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H}\right) \tag{30}$$

Vemos então que, se $[\hat{H}, \hat{f}] = 0$, $\hat{\dot{f}} = 0$, e

$$\langle\hat{f}\rangle = constante \ . \tag{31}$$

Na mecânica quântica, a constância de uma quantidade física no tempo quer dizer isto: que o valor médio dessa quantidade independe do tempo. Considere o operador $\hat{H}$. Temos, evidentemente, que $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$, logo, se $\hat{H}$ não depende explicitamente do tempo,

$$\hat{\dot{H}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{H}] = 0 \tag{32}$$

e $\frac{d}{dt}\langle\hat{H}\rangle = 0$. A quantidade física associada ao hamiltoniano é a energia . Logo, a energia se conserva, na mecânica quântica.

Como $\int|\psi^2|dq = 1$, sendo a integral estendida a todo o espaço, temos que

$$0 = \frac{d}{dt}\int dq|\psi|^2 = \frac{d}{dt}\int dq\psi^*\psi = \int\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi + \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) \tag{33}$$

Eliminando as derivadas no tempo pelo uso da equação de Schrödinger , temos:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{i}{\hbar}\left(\int dq\psi\hat{H}^*\psi^* - \int dq\psi^*\hat{H}\psi\right) &= \frac{i}{\hbar}\left(\int dq\psi^*({}^t\hat{H})^*\psi - \int dq\psi^*\hat{H}\psi\right) \\ &= \frac{i}{\hbar}\int\psi^*\left(\hat{H}^+ - \hat{H}\right)\psi \end{aligned}$$

Segue então que $\hat{H} = \hat{H}^+$, ou seja, que $\hat{H}$ é hermiteano.

7.3 O comutador de $\hat{p}$ e $\hat{q}$

Como $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, temos

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(x) = \hat{x}(-i\hbar)\frac{\partial\psi(x)}{\partial x} - (-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}\left(x\psi(x)\right) \tag{34}$$

que leva a

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi(x) = i\hbar\psi(x) \tag{35}$$

Logo, temos a igualdade entre operadores:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar\hat{1} \tag{36}$$

onde $\hat{1}$ é o operador unidade, definido por

$$\hat{1}\psi = \psi \tag{37}$$

qualquer que seja ψ.

Obviamente isto vale também para as outras componentes. Numa forma geral. temos:

$$[\hat{p}_i, \hat{q}_j] = -i\hbar\delta_{ij}\hat{1} \tag{38}$$

São as chamadas *relações de Heisenberg*.

8 Estados estacionários

Na equação de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(\vec{r}, t) \tag{39}$$

procuremos soluções da forma

$$\psi(\vec{r}, t) = u(\vec{r})T(t)\ , \tag{40}$$

que são um produto de uma função só de $\vec{r}$ por uma função só de t. Explicitando a forma do hamiltoniano,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \tag{41}$$

reescrevemos a Eq.(39) assim:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}u(\vec{r})T(t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 u(\vec{r})T(t) + V(\vec{r})u(\vec{r})T(t) \tag{42}$$

que pode ser reescrita:

$$i\hbar u(\vec{r})\frac{dT(t)}{dt} = -T(t)\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 u(\vec{r}) + V(\vec{r})u(\vec{r})T(t) \tag{43}$$

Dividindo por $u(\vec{r})T(t)$, temos

$$i\hbar\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{u}\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 u + V(\vec{r}) \tag{44}$$

O primeiro membro não depende de $\vec{r}$, ou seja, só pode depender de t. Ele é igual ao segundo membro, que não pode depender de t. Logo, o primeiro membro não depende nem de $\vec{r}$ nem de t: não dpende então de nada: é constante. O segundo membro, por força da equação, é igual ao primeiro, e então também constante. Designemos esta constante por E. Teremos então

$$i\hbar\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = E \tag{45}$$

ou

$$\frac{dT}{T} = -\frac{i}{\hbar}Edt \tag{46}$$

que é integrada facilmente, dando

$$T(t) = Ke^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{47}$$

Logo,

$$\psi(\vec{r},t) = Ku(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{48}$$

Note-se que

$$\hat{H}\psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(Ku(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\right) = E\psi(\vec{r},t)$$

o que mostra duas coisas importantes:
1. Os $\psi(\vec{r},t)$ da forma $u(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$ são autofunções do hamiltoniano.
2.E é o autovalor do hamiltoniano, e, portanto, a energia do sistema, quando neste estado.

Estados da forma

$$\psi(\vec{r},t) = u(\vec{r})E^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{49}$$

são chamados estados estacionários. O nome é devido ao fato de que a densidade de probabilidade de posição, $|psi(\vec{r},t)|^2$, é independente do tempo, pois

$$|\psi(\vec{r},t)|^2 = \left(u(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\right)^*\left(u(\vec{r}e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\right) = |u(\vec{r})|^2 \tag{50}$$

pois $|e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|^2 = 1$.

Os estados estacionários são extremamente importantes na descrição quântica da natureza, não só por representarem os estados que têm energia definida,

mas também porque o conjnto dos autoestados do hamiltoniano, que são os estados estacionários, é completo. Isto significa que qualquer estado pode ser representado como uma combinação linear de estados estacionários.

A determinação dos estados estacionários de um determinado hamiltoniano é feita normalmente resolvendo-se a equação, dita equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}u(\vec{r}) = Eu(\vec{r}) \tag{51}$$

Resolver esta equação significa não só determinar $u(\vec{r})$, mas o par$(E\ , u(\vec{r}))$. O número E é o autovalor de $\hat{H}$ associado à autofunção $u(\vec{r})$. Problemas desse tipo são chamados, em matemática, *problems de autovalores* .

9 Poço quadrado unidimensional infinito

Este é o problema mais simples envolvendo um sistema localizado. Uma partícula move-se livremente ao longo do eixo x, exceto pelo fato de que, nas posições $x = 0$ e $x = a$, existem paredes impenetráveis: exige-se, isto é, que a probabilidade de a partícula estar fora do intervalo $0 \leq x \leq a$ seja estritamente 0. Formalmente isto se realiza exigindo que a função de onda da partícula seja nula nas paredes, que podem ser consideradas infinitamente espessas. Portanto, $\psi(x) = 0$ para $x \geq a$ e para $x \leq 0$.

Procuremos os estados estacionários. Na região interna às paredes, temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \tag{52}$$

onde E é um número positivo ou nulo. (O "fundo do poço" é o ponto de energia zero, por definição). A Eq.(52) pode ser reescrita como

$$-\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) \tag{53}$$

e, introduzindo

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E \tag{54}$$

temos

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -k^2\psi(x) \tag{55}$$

Esta é uma equação diferencial bem conhecida. Sua solução geral é:

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx. \tag{56}$$

Temos, adicionalmente, as condições de contorno

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \tag{57}$$

Para satisfazer $\psi(0) = 0$, basta tomar $B = 0$, pois o seno se anula automaticamente em $x = 0$. Então, antes de usar a segunda condição de contorno, temos

$$\psi(x) = A \sin kx \tag{58}$$

A segunda condição de contorno exige que

$$A \sin ka = 0 \tag{59}$$

e sabemos que o seno se anula em qualquer arco da forma $n\pi$, com n inteiro qualquer. Logo, devemos ter

$$ka = n\pi \tag{60}$$

ou seja, k tem seus valores restritos aos da forma

$$k_n = \frac{n\pi}{a} \tag{61}$$

onde acrescentamos um índice a k para maior clareza. Em suma, as soluções da equação de Schrödinger (52) que satisfazem as condições de contorno (57) são

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \tag{62}$$

com $n = 0, 1, 2 \ldots$.[9]

Note-se que é a condição de a função de onda se anular em $x = a$ que restringe os valores de k, e portanto os valores da energia , já que

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{n^2\pi^2}{a^2} \, . \tag{63}$$

Diferentemente do que acontece na física clássica, a energia não varia continuamente: do valor E_n passa-se, a seguir, ao valor E_{n+1}, e

$$E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{a^2}\left[(n+1)^2 - n^2\right] = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{a^2}(2n+1) \tag{64}$$

Temos, isto é, um espectro discreto para a energia . Espectros discretos para a energia estão sempre ligados ao fato de o sistema ser localizado, isto é, ter

[9] Na realidade inteiros negativos são também admitidos, mas, como $sin\left(\frac{-n\pi}{a}x\right) = -sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$, as funções de onda correspondentes a n negativos são as mesmas que as de n positivos, pois $\psi(x)$ e $-\psi(x)$ representam o mesmo estado.

localização restrita a uma parte finita do espaço. Sistemas que podem estar em toda a parte, como partículas livres, têm espectro contínuo.

É útil normalizar as funções de onda: os postulados interpretativos ficam mais simples, quando isto é feito. Para tanto, vamos exigir que

$$\int_0^a dx|\psi_n(x)|^2 = 1 \tag{65}$$

ou

$$|K|^2 \int_0^a dx \sin^2 \frac{n\pi x}{a} = 1 \tag{66}$$

Usando a relação

$$\sin^2 \frac{n\pi x}{a} = \frac{1}{2}\left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a}\right)$$

obtemos

$$\frac{|K|^2}{2} \int_0^a dx \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a}\right) = \frac{|K|^2}{2}\left\{a - \int_0^a dx \cos \frac{2n\pi x}{a}\right\} = \frac{|K|^2}{2} a = 1 \tag{67}$$

Logo, $|K|^2 = \frac{2}{a}$ e podemos escolher $K = \sqrt{\frac{2}{a}}$, já que a fase da função de onda é arbitrária. Assim,

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \tag{68}$$

leitor não terá dificuldades em mostrar o resultado mais geral:

$$\int_0^a dx \psi_n^*(x)\psi_m(x) = \delta_{nm} \tag{69}$$

que exibe a ortogonalidade das funções de onda correspondentes a energia s diferentes.

A função de onda completa para esses estados estacionários é então

$$\psi_n(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \tag{70}$$

com $E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}$.

Estados não estacionários, na realidade estados quaisquer, podem ser obtidos por combinações lineares desses $\psi_n(x,t)$.

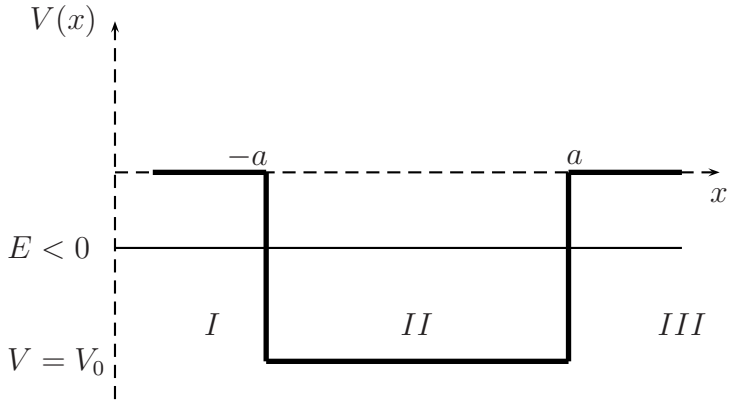
10 Exemplos simples

10.1 Poço quadrado unidimensional

Uma partícula de massa m se move sob a ação de um campo de forças que confere à partícula uma energia potencial $V(x)$ tal que

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & \text{para} \quad |x| < a \\ 0 & \text{para} \quad |x| > a \end{cases} \tag{71}$$

como descrito na figura.



Vamos considerar primeiro o caso $E < 0$, onde E é a energia total da partícula. No caso clássico, a partícula não pode atingir as regiões I e III. De fato, sua energia total é $E = mv^2/2 + V(x)$, ou seja, $mv^2/2 = E - V(x)$. Nas regiões I e III temos $V(x) = 0$, o que daria $mv^2/2 = E$. Mas $E < 0$, o que daria uma energia cinética negativa, impossível.[10]

Na região II não há problema, pois teríamos

$$\frac{mv^2}{2} = E + V_0 \tag{72}$$

e é possível ter energia cinética positiva mesmo com $E < 0$.

[10] O leitor poderia se surpreender com a idéia de que uma partícula possa ter energia negativa, mas esta é uma situação bastante comum. Considere a "partícula" Terra, em seu movimento em redor da "partícula" Sol. A energia total da Terra é negativa! De fato, precisamos realizar trabalho para levá-la ao "infinito" (livrá-la da ação do Sol) e deixá-la, lá, em repouso, ou seja, com energia total zero. Logo, fornecemos energia à Terra para levá-la a um estado de energia zero. Sua energia inicial era, portanto, menor do que zero!

A equação de Schrödinger para os estados estacionários é

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\phi(x)=E\phi(x) \tag{73}$$

Para $x<-a$ ou $x>a$, temos $V(x)=0$, e

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{dx^2} = E\phi(x) \tag{74}$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\phi = \frac{2m|E|}{\hbar^2}\phi \tag{75}$$

Pondo

$$\kappa=\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \tag{76}$$

temos

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}=\kappa^2\phi \tag{77}$$

cuja solução geral é

$$\phi = C\,e^{-\kappa x}+A\,e^{\kappa x}\ . \tag{78}$$

Para $x>0$ o termo em $e^{\kappa x}$ é inadequado, pois daria uma probabilidade de localização da partícula tendendo a infinito para $x\to\infty$. Logo, temos de tomar $C'=0$. Assim,

$$\phi(x)=C\,e^{-\kappa x}\quad\text{para}\quad x>0\ . \tag{79}$$

Por um raciocínio análogo,

$$\phi(x)=A\,e^{\kappa x}\quad\text{para}\quad x<0\ . \tag{80}$$

Nas soluções acima C e A são constantes arbitrárias, a determinar posteriormente.

Na região interna, $V(x)=-V_0$, e a equação é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\phi}{dx^2}=(E+V_0)\phi(x) \tag{81}$$

ou

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}=\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-|E|)\phi(x) \tag{82}$$

Pondo

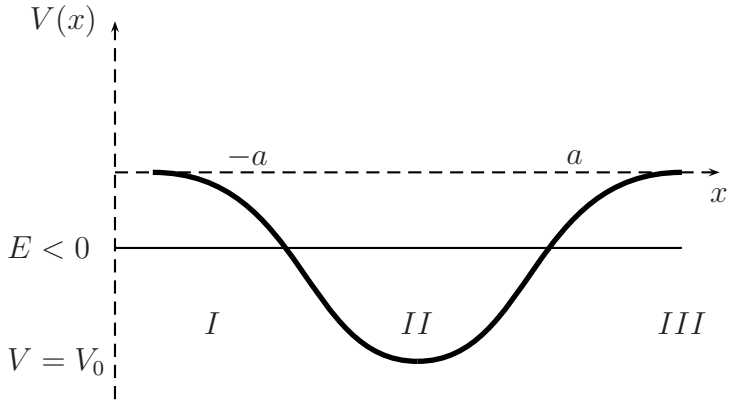
$$q=\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-|E|)} \tag{83}$$

temos a solução geral

$$\phi(x)=B\sin qx+B'\cos qx \tag{84}$$

10.2 Conectando as soluções

A energia potencial $V(x)$ descrita acima é uma função descontínua, e portanto não-diferenciável, nos pontos $x = -a$ e $x = a$. A equação diferencial deve ser, então, tratada como 3 equações, uma para cada região onde $V(x)$ é contínua e diferenciável. Por isso a resolvemos separadamente para as regiões I, II e III. O potencial descontínuo é uma idealização de um potncial semelhante, mas de "bordas arredondadas", alguma coisa assim:



A razão prática para tratar o potencial idealizado, e não o "real", é que assim é muito mais fácil resolver a equação diferencial.

Landau[3] trata, no exercício 5 do §23, um problema do tipo acima, em que o potencial é

$$V(x) = -\frac{V_0}{\cosh^2 \alpha x} \, .$$

É possível determinar os níveis de energia e as funções de onda dos estados estacionários, mas o uso de funções hipergeométricas torna desaconselhável seu tratamento em um curso introdutório.

O preço que se paga pelo uso de um potencial descontínuo é: como "ligar" entre si as soluções das três regiões? A matemática nos dá a chave: como a equação diferencial é de segunda ordem, sua solução é determinada dando-se, em um ponto, o valor da função e de sua derivada primeira. Então, para conectar as regiões, procedemos assim: em um ponto comum às regiões I e II (este ponto é $x = -a$) exigimos que $\phi_I = \phi_{II}$ e $d\phi_I/dx = d\phi_{II}/dx$, onde ϕ_I é a solução na região I, e ϕ_{II} é a solução na região II. Para conectar as regiões II e III, agimos da mesma forma:

$$\phi_{II}(a) = \phi_{III}(a) \;\text{ e }\; \frac{d\phi_{II}(a)}{dx} = \frac{d\phi_{III}(a)}{dx}$$

Em $x = a$,

$$C\ e^{-\kappa a} = B \sin qa + B' \cos qa \tag{85}$$

$$-\kappa C\ e^{-\kappa a} = qB \cos qa - qB' \sin qa \tag{86}$$

Em $x = -a$,

$$Ae^{-\kappa a} = -B \sin qa + B' \cos qa \tag{87}$$

$$\kappa A e^{-\kappa a} = qB \cos qa + qB' \sin qa \tag{88}$$

É uma questão de técnica determinar as constantes. Dividindo (85) por (87) temos:

$$\frac{C}{A} = \frac{B \sin qa + B' \cos qa}{-B \sin qa + B' \cos qa} = \frac{B \tan qa + B'}{-B \tan qa + B'} \tag{89}$$

Pondo $\tan qa = t$, temos

$$\frac{C}{A} = \frac{tB + B'}{-tB + B'} \tag{90}$$

Dividindo (86) por (88) temos

$$-\frac{C}{A} = \frac{qB \cos qa - qB' \sin qa}{qB \cos qa + qB' \sin qa} \tag{91}$$

ou

$$\frac{C}{A} = \frac{tB' - B}{tB' + B} \tag{92}$$

Combinando (90) e (92), temos

$$\frac{C}{A} = \frac{tB + B'}{-tB + B'} = \frac{tB' - B}{tB' + B} \tag{93}$$

De onde se tira sem dificuldade que

$$(t^2 + 1)BB' = 0 \tag{94}$$

Isto nos informa que temos ou $B = 0$ ou $B' = 0$. Para $B = 0$ as funções são, na região $-a \leq x \leq a$, cosenos, ou seja, são funções pares de x. Para $B' = 0$, são senos, ou seja, funções ímpares de x. Vamos tratar os dois casos separadamente.

(i) $B' = 0$ (funções ímpares).

$$\phi(x) = B \sin qx \ \text{ para } \ |x| < a \tag{95}$$

$$\phi(x) = -C\ e^{\kappa x} \ \text{ para } \ x < -a \tag{96}$$

$$\phi(x) = C\ e^{-\kappa x} \ \text{ para } \ x > a \tag{97}$$

Note que $A = C$, pois $\phi(a) = -\phi(-a)$, já que a função é ímpar.

Para $x = a$ temos as relações:

$$B \sin qa = Ce^{-\kappa a} \tag{98}$$

$$qB \cos qa = -\kappa C\ e^{-\kappa a} \tag{99}$$

É desnecessário fazer uso das relações em $x = -a$, porque, sendo a função ímpar, elas repetem as relações em $x = a$. Dividindo a de cima pela de baixo, obtém-se:

$$\tan qa = -\frac{q}{\kappa} \tag{100}$$

É esta equção que irá determinar para que valores da energia existem estados estacionários nesse poço. Equações deste tipo (que não são equações algébricas[11], e só em raros casos podem ser resolvidas analiticamente. Este não é, infelizmente, um desses raros casos. Recorre-se então a soluções numéricas. Neste particular caso, porém, é possível usar um método gráfico que ilustra muito bem as características gerais da solução.

Em primeiro lugar, vamos escrever (100) de outra forma. Introduzo as variáveis $\xi = qa$ e $\eta = \kappa a$, que são tais que

$$\xi^2 + \eta^2 = q^2a^2 + \kappa^2a^2 = a^2(q^2 + \kappa^2) \tag{101}$$

ou

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2m}{\hbar^2}V_0a^2 \tag{102}$$

Nessas variáveis, a equação (100) fica

$$\tan \xi = -\frac{\xi}{\eta} \tag{103}$$

Mas

$$\eta^2 = a^2\frac{2m}{\hbar^2}V_0 - \xi^2\ , \tag{104}$$

logo,

$$-\frac{\xi}{\eta} = -\xi\left[\frac{2m}{\hbar^2}V_0a^2 - \xi^2\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{105}$$

e a equação (103) se escreve

$$\tan \xi = -\xi\left[\frac{2m}{\hbar^2}V_0\ a^2 - \xi^2\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{106}$$

[11]Uma equação algébrica tem a forma de um polinômio igualado a zero.

Cada solução desta equação dá um valor de ξ, e, portanto, um valor de q, ou seja, de $|E|$. Esta é, por isso, a equação para os autovalores da energia .

A idéia é a seguinte: traço os gráficos da função $\tan\xi$ e da função que está no segundo membro de (106). Onde as curvas se cortem estarão os valores de ξ que são as soluções de (106).

Para traçar a curva da função que está no segundo membro, vamos estudar um pouco suas propriedades. Vamos analisar a função

$$f(\xi) = -\xi \left[\frac{2m}{\hbar^2}V_0 a^2 - \xi^2\right]^{-\frac{1}{2}} = -\xi \left(\mathcal{A}^2 - \xi^2\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{107}$$

Sua derivada pode ser escrita, após alguma álgebra,

$$f'(\xi) = -\frac{\mathcal{A}^2}{(\mathcal{A}^2 - \xi^2)^{\frac{3}{2}}} \tag{108}$$

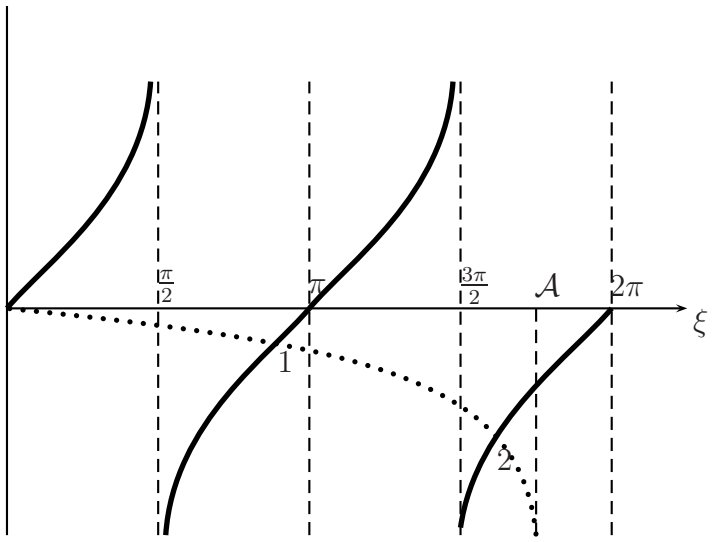
e é sempre negativa, tornando-se $-\infty$ para $\xi = \mathcal{A}$, isto é

$$\xi = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}V_0}\ \ a \tag{109}$$

O gráfico abaixo contém as curvas $y = \tan\xi$ e $y = f(\xi)$ As soluções da equação

$$\tan\xi = -\xi \left[\frac{2m}{\hbar^2}V_0 a^2 - \xi^2\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{110}$$

são as interseções dessas duas curvas. Como $\xi = qa$ e $q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(V_0 - |E|\right)}$, os valores de ξ que satisfazem a equação acima permitem calcular os valores de E correspondentes. Esses serão os valores possíveis para a energia do sistema.



Na figura, as curvas contínuas são a função $y = \tan\xi$ e a curva pontilhada é a função $y = f(\xi)$. Os pontos 1 e 2 correspondem às soluções da equação.

Vemos assim que o número de autovalores da energia para os estados ímpares é finito, podendo ser nulo (se $\mathcal{A} < \frac{\pi}{2}$).

(ii)$B = 0$ (soluções pares).

Neste caso as equações ficam:

$$C\, e^{=\kappa a} = B' \cos qa \tag{111}$$

$$-\kappa C\, e^{-\kappa a} = -qB' \sin qa \tag{112}$$

$$A\, e^{-\kappa a} = B' \cos qa \tag{113}$$

$$\kappa A\, e^{-\kappa a} = qB' \sin qa \tag{114}$$

Comparando (111) com (113) vemos que $A = C$. Dividindo (114) por (113) temos, então,

$$\frac{\kappa}{q} = \tan qa \tag{115}$$

e, introduzindo de novo as variáveis $\xi = aq$ e $\eta = \kappa a$,

$$\tan\xi = \frac{\eta}{\xi} \tag{116}$$

com

$$\eta = \sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}V_0 - \xi^2} \tag{117}$$

de maneira que a equação que determina os autovalores da energia é

$$\tan\xi = \frac{1}{\xi}\sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}V_0 - \xi^2}\ . \tag{118}$$

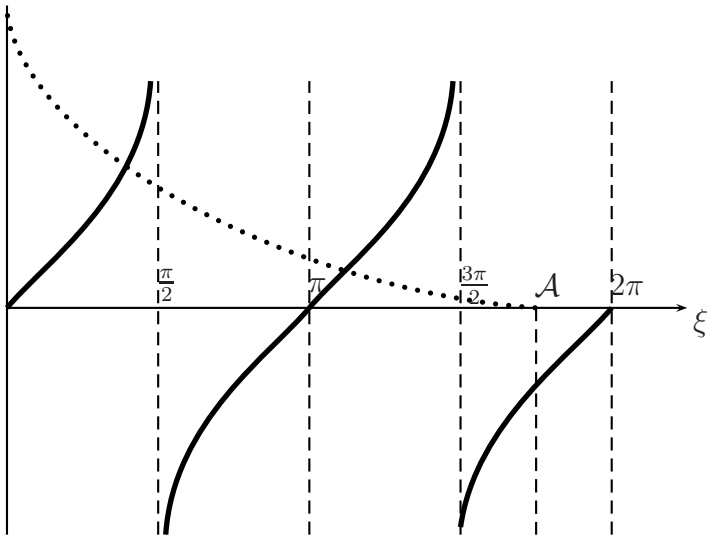
Seja

$$f(\xi) = \frac{1}{\xi}\sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}V_0 - \xi^2} \equiv \frac{1}{\xi}\sqrt{\mathcal{A}^2 - \xi^2} \tag{119}$$

Temos que $\xi \leq \mathcal{A}$ ($\xi > 0$) e $f(\mathcal{A}) = 0$, e, ainda,

$$\lim_{\xi\to 0} f(\xi) = \infty \tag{120}$$

$$\frac{df}{dx} = -\frac{1}{\sqrt{\mathcal{A}^2 - \xi^2}} - \frac{1}{\xi^2}\sqrt{\mathcal{A}^2 - \xi^2} < 0 \ \text{ para todo } \ \xi \tag{121}$$



A figura mostra algumas soluções da equação para os autovalores da energia . São as interseções entre a curva pontilhada e o gráfico da tangente. Note-se que, por pequeno que seja $\mathcal{A}$, sempre haverá ao menos uma solução.

Podemos concluir então que o poço quadrado possui sempre soluções de energia negativa. Os autovalores da energia de tais estados são discretos e em número finito. O menor valor, correspondente ao *estado fundamental*, ocorre para um estado cuja função de onda é par.

10.3 A equação da continuidade

O interpretação probabilística da mecânica quântica é introduzida pelo postulado de Born[12], que diz que $|\psi(x,y,z)|^2 dxdydz$ é a probabilidade de a partícula, cuja função de onda é $\psi(x,y,z)$, estar, em um determinado instante, num elemento de volume $dx\ dy\ dz$ em torno do ponto de coordenadas x, y, z.

Queremos examinar o que ocorre com $|\psi(x,y,z)|^2$ quando o movimento da partícula é levado em conta.

A equação de Schrödinger diz que

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi + V\psi\ . \tag{122}$$

Tomando-se o complexo conjugado, termo a termo, temos

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi^* + V\psi^*\ . \tag{123}$$

Multiplicando (122) à direita por ψ^* e (123) à esquerda por ψ e subtraíndo, obtemos

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}\psi^* + i\hbar\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = i\hbar\frac{\partial|\psi|^2}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left((\vec{\nabla}^2\psi)\psi^* - \psi\vec{\nabla}^2\psi^*\right) \tag{124}$$

O segundo membro pode ser posto numa forma mais transparente, notando que

$$\vec{\nabla}.\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi\right) = \vec{\nabla}\psi^*.\vec{\nabla}\psi + \psi^*\vec{\nabla}^2\psi \tag{125}$$

ou

$$\psi^*\vec{\nabla}^2\psi = \vec{\nabla}.\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi\right) - \vec{\nabla}\psi^*.\vec{\nabla}\psi \tag{126}$$

Tomando o complexo conjugado desta relação:

$$\psi\vec{\nabla}^2\psi^* = \vec{\nabla}.\left(\psi\vec{\nabla}\psi^*\right) - \vec{\nabla}\psi.\vec{\nabla}\psi^* \tag{127}$$

Subtraíndo (127) de (126),

$$\left((\vec{\nabla}^2\psi)\psi^* - \psi\vec{\nabla}^2\psi^*\right) = \vec{\nabla}.\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right) \tag{128}$$

Levando (128) ao segundo membro de (124), chega-se a

$$i\hbar\frac{\partial|\psi|^2}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}.\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right) \tag{129}$$

[12]Max Born, grande físico teórico alemão, professor em Göttingen, de quem Werner Heisenberg era assistente, quando criou a mecânica quântica

Introduzindo as notações

$$\rho = |\psi|^2 \tag{130}$$

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi}\left(\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right) \tag{131}$$

temos, então,

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}.\vec{j} = 0 \tag{132}$$

que tem a forma da equação da continuidade, conhecida seja da mecânica dos fluidos, onde explicita a conservação da massa do fluido, seja do eletromagnetismo, onde faz o mesmo para a conservação da carga. Poderíamos então dizer que ela expressa, aqui, a conservação de probabilidade.

Assim como, no eletromagnetismo, a equação da continuidade fornece detalhes sobre como se dá a conservação da carga [13], na mecânica quântica ela faz o mesmo com a probabilidade.

Aqui convém adotar uma linguagem que, embora eqüivalente, é mais familiar do que a que usamos até agora. Suponhamos que, em vez de uma partícula, considerássemos um conjunto de réplicas da partícula, idênticas, ou seja, com a mesma função de onda, e independentes, isto é, que não interagem. Sejam N essas réplicas. Se normalizarmos a função de onda de modo que

$$\int d^3\vec{r}|\psi(\vec{r})|^2 = N \ , \tag{133}$$

estendendo-se a integral a todo o espaço, e considerarmos um volume V delimitado por uma superfície S fechada, a integral

$$N_V = \int_V d^3\vec{r}|\psi(\vec{r})|^2 \tag{134}$$

dará, não a probabilidade de uma partícula estar em V, mas o número N_V de partículas, das N existentes, que estão dentro de V. Seja $\vec{n}$ o campo das normais externas à superfície S. Temos

$$\frac{dN_V}{dt} = \int_V \frac{\partial\rho}{\partial t}\, d^3\vec{r} = -\int_V \vec{\nabla}.\vec{j}\, d^3\vec{r} = -\int_S \vec{j}.\vec{n}\, dS \tag{135}$$

[13] Por exemplo, ela diz que o seguinte fenômeno viola a conservação da carga: uma carga desaparece aqui e aparece, imediatamente depois, na nebulosa de Orion. Isto porque a equação da continuidade exige que o desaparecimento de uma carga de dentro de um volume seja acompanhado pela passagem da carga através da superfície que delimita esse volume. Como isto é válido para qualquer volume, a implicação é que, para uma carga ir de um ponto ao outro, ela deve passar, continuamente, por posições intermediárias. Daí o nome "equação da continuidade".

onde, na última passagem, fizemos uso do teorema do divergente. Suponhamos que N_V decresça com o tempo. Então $\frac{dN_V}{dt} < 0$, e

$$\int_S \vec{j}.\vec{n}\, dS > 0. \tag{136}$$

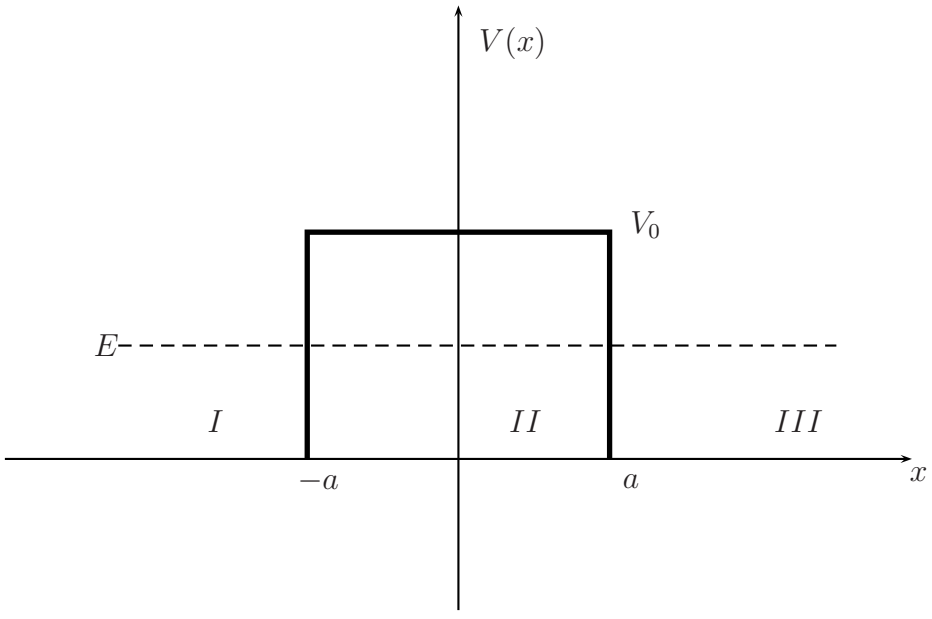
A Eq.(136) mede, portanto, o número de partículas que, na unidade de tempo, *saem* do volume V, atravessando a superfície S[14](este *saem*, para ser mais preciso, é o número de partículas que saem menos o de partículas que entram, por unidade de tempo). Depreende-se disso que, se dS é um trecho infinitesimal de uma superfície, e se $\vec{n}$ for uma normal a ela, então

$$\vec{j}.\vec{n}dS$$

é o número (resultante) de partículas que atravessam dS por unidade de tempo no sentido indicado pela normal. Se o número for negativo, o fluxo majoritário será no sentido de $-\vec{n}$.

10.4 A barreira de potencial

Uma partícula de massa m se move num campo de forças, com uma energia potencial da forma



[14]Note que (136) contém apenas os valores de $\vec{j}$ *na superfície S*.

ou,

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{para} \quad |x| < a \\ 0 & \text{para} \quad |x| > a \end{cases}$$

sendo sua energia total E localizada entre 0 e V_0. Vamos procurar seus estados estacionários. Para especificar mais o problema, digamos que a partícula incide sobre a barreira vindo da esquerda.

Se estivéssemos tratando de estados localizados (*pacotes de onda*), a caracterização deste particular problema (incidência da esquerda para a direita) seria trivial. Mas, para estados estacionários, isto é, tais que a probabilidade de posição não depende do tempo, isto é mais sutil. Recorramos a uma imagem clássica. Para conseguir um fenômeno análogo (isto é, sem dependência temporal) na mecânica clássica, precisamos recorrer a muitas partículas, incidindo sobre a barreira da esquerda para a direita. Imaginemos um fluxo contínuo dessas partículas. Depois de um certo tempo, teremos uma figura que não se altera mais, constituída por um certo número de partículas incidindo sobre a barreira, superpostas a um fluxo de partículas refletidas por ela. Embora cada partícula esteja se movendo, o conjunto todo parece parado, no regime estacionário. O fato de as partículas virem da esquerda pode ser descoberto, neste regime estacionário, pelo fato de que há partículas refletidas à esquerda da barreira.

Passemos ao caso quântico. No regime estacionário esperamos ter, como no caso clássico, ondas incidentes e ondas refletidas, à esquerda da barreira. Mas, e esta é a principal diferença introduzida pela mecânica quântica neste problema, pode haver ondas *saindo* da barreira, no lado direito. O que caracteriza, então, o problema estacionário como advindo de uma partícula incidente da esquerda para a direita é que, do lado direito da barreira, existem apenas partículas afastando-se da barreira.

Para $|x| > a$ temos as regiões I e III, onde a partícula não está sujeita a nenhuma força. Nestes casos,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{137}$$

ou

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \tag{138}$$

onde usamos

$$k^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2} \tag{139}$$

A solução geral de (138) é

$$\psi(x) = A\, e^{ikx} + A' e^{-ikx} \tag{140}$$

e é um estado estacionário, portanto, com dependência temporal dada por uma exponencial:

$$\psi(x,t) = \left(A\, e^{ikx} + A' e^{-ikx}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{141}$$

onde

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{142}$$

A corrente de probabilidade

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi\right)$$

dá, para a as parcelas que constituem a função (140):
(i)Para $\psi(x) = \exp ikx$ $(k > 0)$,

$$j = \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi\frac{d\psi^*}{dx} - \psi^*\frac{d\psi}{dx}\right) = \frac{\hbar k}{m} = v \tag{143}$$

ou seja, e^{ikx} representa uma partícula com velocidade positiva, movendo-se da esquerda para a direita.

(ii) Para $\psi(x) = \exp -ikx$, temos $v < 0$, e a partícula se move da direita para a esquerda.

Para fixar o nosso problema, diremos então que, na região I teremos

$$\text{Para } \; x < -a \quad \psi(x) = AE^{ikx} + A'e^{-ikx} \tag{144}$$

que inclui a partícula incidente ($\exp ikx$) e a refletida ($\exp -ikx$).

Na região III tenderíamos a supor que a função de onda fosse zero, baseando-se na mecânica clássica, pois uma partícula clássica não pode atravessar a barreira: na zona II ela teria uma energia cinética negativa! Porém, se fizessemos esta hipótese, não encontraríamos solução. Pomos, então,

$$\text{Para } \; x > a \quad \psi(x) = C\, e^{ikx} \tag{145}$$

que descreve uma partícula que, vindo da esquerda, ultrapassou a barreira.

Finalmente, dentro da barreira (região II), a equação de Schrödinger é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V_0\psi = E\psi \tag{146}$$

ou

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi \tag{147}$$

com

$$\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}\left(V_0 - E\right) \ . \tag{148}$$

A solução geral desta equação de Schrödinger é

$$\psi(x) = B\ e^{-\kappa x} + B'\ e^{\kappa x} \ \text{ com } \kappa > 0 \ . \tag{149}$$

Vamos denominar "função de onda incidente" ao termo

$$A\ e^{ikx} \ , \tag{150}$$

"função de onda refletida" ao termo $A'\ e^{-ikx}$, e "função de onda transmitida" ao termo $C\ e^{ikx}$.

A densidade de corrente incidente é

$$j_I = \frac{\hbar k}{m}|A|^2 \ . \tag{151}$$

Definimos

$$j_R = \frac{\hbar k}{m}|A'|^2 \tag{152}$$

como a densidade de corrente refletida, e

$$j_T = \frac{\hbar k}{m}|C|^2 \tag{153}$$

como a densidade de corrente transmitida. Então, devemos ter (para que não desapareçam partículas),

$$j_I = j_T + j_R \ . \tag{154}$$

Definido os coeficientes de reflexão e transmissão por

$$R = \frac{j_R}{j_I} \tag{155}$$

$$T = \frac{j_T}{j_I} \tag{156}$$

podemos então escrever a relação entre as correntes como

$$R + T = 1 \tag{157}$$

Note que a densidade de corrente dentro da barreira é zero (calcule!). Logo, usando

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}.\vec{j} = 0 \tag{158}$$

vemos que, dentro da barreira, $\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0$, ou seja, ρ é constante. Logo, não há variação no número de partículas, dentro da barreira.

10.4.1 Condições de contorno

A continuidade das funções de onda e suas derivadas em $x = -a$ e $x = a$ dá as seguintes condições:
(i) Para $x = -a$:

$$A\, e^{-ika} + A'\, e^{ika} = B\, e^{\kappa a} + B'\, e^{-\kappa a} \tag{159}$$
$$ikA\, e^{-ika} - ikA'\, e^{ika} = -\kappa B\, e^{\kappa a} + \kappa B'\, e^{-\kappa a} \tag{160}$$

(ii) Para $x = a$:

$$C\, e^{ika} = B\, e^{-\kappa a} + B'\, e^{\kappa a} \tag{161}$$
$$ikC\, e^{ika} = -\kappa B\, e^{-\kappa a} + \kappa B'\, e^{\kappa a} \tag{162}$$

Dividindo (161) por (162):

$$\frac{1}{ik} = \frac{B\, e^{-\kappa a} + B'\, e^{\kappa a}}{-\kappa B\, e^{-\kappa a} + \kappa B'\, e^{\kappa a}} \tag{163}$$

de onde se tira

$$(ik + \kappa)e^{-\kappa a}B + (ik - \kappa)e^{\kappa a}B' = 0 \tag{164}$$

Como a função de onda dentro da barreira é

$$\psi(x) = B\, e^{-\kappa x} + B'\, e^{\kappa x} \tag{165}$$

temos, escrevendo B' em termos de B,

$$\psi(x) = B\left\{e^{-\kappa x} + \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik}e^{-2\kappa a}e^{\kappa x}\right\} \tag{166}$$

onde se vê que o termo dominante é a exponencial decrescente $\exp -\kappa x$.

Voltando à equação (161), obtém-se facilmente que

$$\frac{C}{B} = \frac{2\kappa}{\kappa - ik}e^{(ik-\kappa)a} \tag{167}$$

e

$$\left|\frac{C}{B}\right|^2 = \frac{4\kappa^2}{\kappa^2 + k^2} \tag{168}$$

Vamos introduzir as quantidades

$$X = \frac{A'}{A} \quad Y = \frac{C}{A} \quad Z = \frac{B}{A} \quad Z' = \frac{B'}{A} \tag{169}$$

As equações (159),(160),(161), (162) então ficam:

$$\begin{aligned} e^{-ika} + X\, e^{ika} &= Z\, e^{\kappa a} + Z'\, e^{-\kappa a} && (170)\\ ike^{ika} - ikX\, e^{ika} &= -\kappa Z\, e^{\kappa a} + \kappa Z'\, e^{-\kappa a} && (171)\\ Y\, e^{ika} &= Z\, e^{-\kappa a} + Z'\, e^{\kappa a} && (172)\\ ikY\, e^{ika} &= -\kappa Z\, e^{-\kappa a} + \kappa Z'\, e^{\kappa a} && (173) \end{aligned}$$

Como $Z'/Z = B'/B$,temos

$$Z' = \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} e^{-2\kappa a} Z \tag{174}$$

Introduzindo os símbolos auxiliares

$$W = e^{\kappa a} + \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} e^{-3\kappa a} \tag{175}$$

e

$$W' = \frac{\kappa}{ik}\left(-e^{\kappa a} + \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} e^{-3\kappa a}\right) \tag{176}$$

podemos, após alguma álgebra, obter

$$T = |Y|^2 = \frac{16\kappa^2}{\kappa^2 + k^2} \frac{E^{-2\kappa a}}{|W + W'|^2} \tag{177}$$

$$R = |X|^2 = \frac{|W - W'|^2}{|W + W'|^2} \tag{178}$$

e

$$\frac{T}{R} = \frac{16\kappa^2}{\kappa^2 + k^2} e^{-2\kappa a} \frac{k^2}{|e^{\kappa a} - e^{-3\kappa a}|^2 (\kappa^2 + k^2)} \tag{179}$$

de onde se vê que o comportamento assintótico de $\frac{T}{R}$ é dado por

$$\frac{T}{R} \sim e^{-4\kappa a} \tag{180}$$

que revela, ao mesmo tempo, a inevitabilidade do tunelamento (a ausência de tunelamento seria $T/R = 0$) e se trata de um efeito pequeno, para valores apreciáveis de a.

Posteriormente, quando estudarmos a aproximação quase-clássica, seremos capazes de obter expressões mais simples para o tunelamento.

11 Algumas técnicas matemáticas

11.1 A função delta de Dirac

Considere a função $\delta_\epsilon(p)$, definida assim:

$$\begin{aligned}\delta_\epsilon(p) &= 0 \ \ para \ \ p > \epsilon \\ \delta_\epsilon(p) &= 0 \ \ para \ \ p < -\epsilon \\ \delta_\epsilon(p) &= \frac{1}{2\epsilon} \ \ para \ \ -\epsilon < p < \epsilon\end{aligned}$$

Temos, claramente,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta_\epsilon(p)dp = \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{1}{2\epsilon}dp = 1 \tag{181}$$

Seja $f(p)$ uma função contínua. Então,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(p')\delta_\epsilon(p-p')dp' = \int_{p-\epsilon}^{p+\epsilon} \frac{f(p')}{2\epsilon}dp' = \frac{1}{2\epsilon}\int_{p-\epsilon}^{p+\epsilon} f(p')dp' \tag{182}$$

No limite para $\epsilon \to 0$, esta última integral dá

$$2\epsilon f(p)$$

de forma que a Eq.(182) pode ser escrita

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(p')\delta_\epsilon(p-p')dp' = f(p) \tag{183}$$

A função delta de Dirac, $\delta(p)$ é definida, simbolicamente, como o limite, para $\epsilon \to 0$, da função $\delta_\epsilon(p)$. Suas propriedades, que podem ser motivadas por esse limite, podem ser sintetizadas assim:

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)dx &= 1 \\ \delta(x) &= 0 \ \ para \ \ x \neq 0 \\ \int_{-\infty}^{\infty} dx \ f(x)\delta(x-a) &= f(a)\end{aligned}$$

Nessas relações a integral não precisa realmente ir de $-\infty$ a ∞. Basta que seja em um intervalo que contenha o ponto em que o argumento da função delta se anula.

Estritamente, tal função não existe. Trata-se de um símbolo que abrevia muito os cálculos. Atendo-se às regras exibidas, nenhum dano é causado, a não ser à lógica, a vítima usual. A teoria que justifica essas operações e restitui a implacabilidade da lógica foi desenvolvida pelo grande matemático francês Laurent Schwartz, e se chama "teoria das distribuições". Para um tratamento adequado da "função delta" recomendamos as notas que se encontram no site do professor João Carlos Alves Barata,no endereço:

Outras relações importantes envolvendo a "função delta" são as seguintes:

$$\begin{aligned}
\delta(x) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} && (184)\\
\delta(-x) &= \delta(x) && (185)\\
\delta\left(f(x)\right) &= \frac{1}{|\frac{df}{dx}|_{x=x_0}}\delta(x-x_0) \;\; , sendo \;\; f(x_0)=0 && (186)\\
\delta(ax) &= \frac{1}{|a|}\delta(x) && (187)\\
\delta(\vec{r}) &= \delta(x)\delta(y)\delta(z) && (188)
\end{aligned}$$

onde, nesta última, se tem $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$.

11.2 Integral de Fourier

A integral de Fourier é instrumento fundamental na mecânica quântica. Trata-se de uma extensão das séries de Fourier que permite obter expansões de funções que não são periódicas. Este não é o lugar para se adquirir fluência no uso, e uma boa compreensão dos métodos da análise de Fourier. O leitor deverá dedicar algum estudo a este tópico, presente em todos os livros de física-matemática. De minha parte recomendo o livro de Arnold Sommerfeld, *Partial Differential Equations of Physics*. Um belíssimo livro de matemática sobre este mesmo tema, é Körner, *Fourier Analysis*, um dos livros mais bonitos que já li.

A integral, ou transformada, de Fourier de uma função $f(x)$, é uma função $\tilde{f}(k)$ a ela ligada pelas relações

$$\begin{aligned}
f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{f}(k) e^{ikx} && (189)\\
\tilde{f}(k) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} && (190)
\end{aligned}$$

Pode-se verificar a consistência dessas relações com o uso da funçao $\delta(x)$:

$$\begin{aligned}
f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \left(\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dy f(y) e^{-iky}\right) e^{ikx}\\
f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(y)\frac{1}{2\pi}\int dk e^{ik(x-y)}\\
&= \int_{-\infty}^{\infty} f(y)\delta(x-y) = f(x)
\end{aligned}$$

A transformada de Fourier de uma função constante, $f(x) = K$, é:

$$f(\tilde{k}) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx K e^{-ikx} = K\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} = K\delta(x)$$

ou seja, a transformada de Fourier de uma constante é um múltiplo de $delta(x)$. Um outro resultado importante é a transformada de Fourier de uma gaussiana: seja $f(x) = \exp^{-\alpha x^2}$. Sua transformada de Fourier é

$$\tilde{f}(k) = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}$$

ou seja, a transformada de Fourier de uma gaussiana é outra gaussiana.

12 O espectro contínuo

A equação de Schrödinger de um sistema físico de hamiltoniano $\hat{H}$ é

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

Suponhamos que ψ seja um estado estacionário, ou seja, que

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Inserindo-se esta expressão na equação de Schrödinger , obtém-se uma equação para $\psi(\vec{r})$, que é

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \ , \tag{191}$$

conhecida como equação de Schrödinger *independente do tempo*. Resolvê-la é determinar o par $(\psi(\vec{r}), E)$, onde E é um número.

Para exemplificar, vamos tratar um caso muto simples: uma partícula livre, de massa m, que se move ao longo do eixo x. Neste caso

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

e a Eq.(191) é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \ . \tag{192}$$

Introduzindo

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

podemos reescrever a equação acima assim:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \ , \tag{193}$$

cuja solução geral é

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \tag{194}$$

com A e B arbitrários. Existe solução para todo k, e, como

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \ ,$$

existe solução para todo $E \geq 0$. Diz-se então que o espectro é contínuo.

Seja $\hat{O}$ um operador associado a uma quantidade física de espectro contínuo. Escreveremos a equação de autovalores assim:

$$\hat{O}\psi_f = O_f\psi_f \tag{195}$$

onde o índice f agora varia continuamente. Como veremos mais tarde, as autofunções associadas a um espectro contínuo não são normalizáveis, isto é, não é possível impor para elas a condição

$$\int |\psi_f|^2 dq = 1$$

Exemplo: a função de onda de um estado estacionário de uma partícula livre, cuja parte espacial vimos na Eq.(194), é

$$\psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)} = Ae^{ikx}e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{196}$$

onde usamos $\omega = \frac{E}{\hbar}$. Então

$$|\psi(x,t)|^2 = |A|^2$$

e, por isso,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx|\psi(x,t)|^2 = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx = \infty \quad !$$

A seguir vamos descobrir uma maneira de normalizar adequadamente as autofunções ligadas a um espectro contínuo.

Seja ψ uma função de onda normalizável. A expansão dela em autofunções da quantidade física $\hat{O}$, cujo espectro é contínuo, é

$$\psi = \int df a_f\psi_f \tag{197}$$

Queremos que $|a_f|^2 df$ seja a probabilidade de que, efetuada uma medida de $\hat{O}$, o valor obtido esteja entre f e $f + df$. Logo, $\int |a_f|^2 df = 1$. Da mesma forma, $\int dq|\psi(q)|^2 = 1$. Segue que

$$\int a_f^* a_f df = \int \psi^* \psi dq \tag{198}$$

e, como

$$\psi^* = \int df a_f^* \psi_f^* \ , \tag{199}$$

também que

$$\int a_f^* a_f df = \int \left(\int df a_f^* \psi_f^* \right) \psi dq = \int df a_f^* \int dq \psi_f^* \psi \tag{200}$$

Comparando o primeiro termo com o último, temos

$$a_f = \int dq \psi_f^* \psi \quad (Fourier) \tag{201}$$

que permite calcular os coeficientes da expansão $\psi = \int df a_f \psi_f$.

Rescrevendo a expansão acima como $\psi = \int df' a'_f \psi_f$ e usando-a na Eq.(656), temos

$$a_f = \int dq \psi_f^* \int df_\prime a_{f'} \psi_{f'} = \int df' a_{f'} \int dq \psi_f^* \psi_{f'} \tag{202}$$

Mas

$$a_f = \int df' a_{f'} \delta(f - f') \tag{203}$$

Comparando as duas últimas, obtém-se

$$\int dq \psi_f^* \psi_{f'} = \delta(f - f') \tag{204}$$

que é a relação de ortogonalidade para autofunções do espectro contínuo. Conseqüentemente, as relações básicas para o espectro contínuo são:

$$\psi = \int df a_f \psi_f \tag{205}$$

$$\int \psi^* \psi dq = \int df |a_f|^2 \tag{206}$$

$$a_f = \int dq \psi_f^* \psi \tag{207}$$

$$\int \psi_f^* \psi_{f'} dq = \delta(f - f') \tag{208}$$

13 O oscilador harmônico

Uma partícula de massa m executa movimento unidimensional sob a ação de uma força elástica $-kx$. Isto é um oscilador harmônico. Sua energia potencial é $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$, e. portanto, a equação de Schrödinger para estados estacionário é

$$-\frac{\hbar}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi = E\psi \tag{209}$$

Note-se que $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$.

A Eq.(209) pode ser escrita na forma

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^2 + (m\omega x)^2\right]\psi = E\psi \tag{210}$$

Daqui se vê que

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^2 + (m\omega x)^2\right] \tag{211}$$

Considere os operadores

$$a_\pm = \frac{1}{\sqrt{2m}}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} \pm im\omega x\right) \tag{212}$$

Um cálculo simples mostra que

$$a_-a_+ = \frac{1}{2m}\left(\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^2 + (m\omega x)^2\right) + \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{213}$$

de maneira que, usando (211),

$$\left(a_-a_+ - \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi = E\psi \tag{214}$$

Um outro cálculo simples resulta em

$$[a_-, a_+] = \hbar\omega \tag{215}$$

A Eq.(214) dá

$$\begin{aligned}\left(a_-a_+ - a_+a_- + a_+a_- - \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi &= E\psi \\ \left([a_-, a_+] + a_+a_- - \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi &= E\psi \\ \left(a_+a_- + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi &= E\psi\end{aligned} \tag{216}$$

Lema 1: Seja ψ um estado estacionário do oscilador harmônico de energia E. Então $a_+\psi$ é um estado estacionário de energia $E+\hbar\omega$.
Dem.:

$$\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)(a_+\psi) = a_+a_-a_+\psi + \frac{1}{2}\hbar\omega(a_+\psi)$$

$$= a_+\left(a_-a_+\psi + \frac{1}{2}\hbar\omega\psi\right) = a_+\left[\left(a_-a_+ - a_+a_- + a_+a_-\right)\psi + \frac{1}{2}\hbar\omega\psi\right]$$

$$= a_+\left[[a_-,a_+]\psi + \left(a_+a_- + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi\right] = a_+\left[\hbar\omega\psi + E\psi\right] = (E+\hbar\omega)(a_+\psi)$$

Ou,

$$\hat{H}(a_+\psi) = (E+\hbar\omega)(a_+\psi) \tag{217}$$

Analogamente se mostra que

$$\hat{H}(a_-\psi) = (E-\hbar\omega)(a_-\psi) \tag{218}$$

Lema 2: A energia do oscilador harmônico é ≥ 0.
Dem.: Esta demonstração depende de um Lema, demonstrado mais adiante,[15] junto à Eq.(290). Como $\hat{H}$ pode ser escrito como a soma de dois operadores hermiteanos ao quadrado,

$$\hat{H} = \left(\frac{\hat{p}_x}{\sqrt{2m}}\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{m}{2}}\,\omega x\right)^2$$

segue que $\langle\hat{H}\rangle \geq 0$. Como os autovalores de um operador são casos particulares de seus valores médios (quando os estados são as autofunções), a desigualdade acima proíbe a existência de autovalores negativos do hamiltoniano.

Em decorrência disso, deve haver um estado ψ_0 tal que

$$a_-\psi_0 = 0 \tag{219}$$

De fato, se não fosse assim, dada qualquer autofunção do hamiltoniano do oscilador harmônico, a aplicação a ela do operador a_- geraria uma outra autofunção , de energia menor, o processo podendo se repetir indefinidamente, até se chegar a energia s negativas, o que é proibido.

Explicitamente esta última equação é

$$\frac{1}{\sqrt{2m}}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi_0}{dx} - im\omega x\psi_0\right) = 0 \tag{220}$$

[15] O leitor há de perdoar esta pequena violação da causalidade...

$$\begin{aligned}
\frac{d\psi_0}{dx} &= -\frac{m\omega}{\hbar}x\psi_0 \\
\frac{d\psi_0}{\psi_0} &= -\frac{m\omega}{\hbar}xdx \\
\psi_0(x) &= K\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}\,x\right) \qquad (221)
\end{aligned}$$

Esta é a função de onda do estado estacionário do oscilador harmônico. A energia desse estado é obtida assim:

$$\hat{H}\psi_0(x) = \left(a_+a_- + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi_0(x) = \frac{1}{2}\hbar\omega\psi_0(x) \qquad (222)$$

Logo, temos

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \qquad (223)$$

O estado de energia imediatamente mais alta, chamado de *primeiro estado excitado*, tem a função de onda

$$\psi_1(x) = a_+\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2m}}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} + im\omega x\right)\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \qquad (224)$$

ou

$$\psi_1(x) = Ki\sqrt{\frac{m}{2}}\omega x\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \qquad (225)$$

e possui energia

$$E_1 = (1+\frac{1}{2})\hbar\omega \qquad (226)$$

Mais geralmente,

$$\psi_n(x) = A_n(a_+)^n\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \qquad (227)$$

$$E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega \qquad (228)$$

e, com algum esforço, pode-se mostrar que

$$A_n = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\frac{1}{\sqrt{n!(\hbar\omega)^n}} \qquad (229)$$

Vamos fazer o esforço mencionado acima. Seja $\psi_0(x)$ a autofunção normalizada do estado fundamental do oscilador harmônico. Então,

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \qquad (230)$$

e seja

$$\psi_n(x) = K_n \left(a_+\right)^n \psi_0(x) \tag{231}$$

Temos, obviamente,

$$\psi_{n-1}(x) = K_{n-1} \left(a_+\right)^{n-1} \psi_0(x) \ , \tag{232}$$

de onde se deduz que

$$\psi_n(x) = K_n a_+ \left((a_+)^{n-1}\psi_0(x)\right) = \frac{K_n}{K_{n-1}} a_+ \psi_{n-1}(x) \tag{233}$$

Considere a integral de normalização de $\psi_n(x)$:

$$\int dx \psi_n^*(x)\psi_n(x) = \left|\frac{K_n}{K_{n-1}}\right|^2 \int dx (a_+\psi_{n-1})^* (a_+\psi_{n-1}) = \left|\frac{K_n}{K_{n-1}}\right|^2 \int dx \psi_{n-1}^* a_- a_+ \psi_{n-1} \tag{234}$$

onde usamos o fato de que o adjunto de a_+ é a_-. Pela equação (214), temos

$$a_- a_+ \psi_{n-1} = \hbar\omega(n - 1 + \frac{1}{2})\psi_{n-1} + \frac{\hbar\omega}{2}\psi_{n-1} = \hbar\omega\psi_{n-1} \tag{235}$$

Logo, podemos escrever

$$\int \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = \left|\frac{K_n}{K_{n-1}}\right|^2 \hbar\omega n \int dx \psi_{n-1}^*\psi_{n-1} \tag{236}$$

Iterando este procedimento, teremos

$$\int \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = \left|\frac{K_n}{K_{n-1}}\right|^2 \left|\frac{K_{n-1}}{K_{n-2}}\right|^2 (\hbar\omega)^2 n(n-1) \int dx \psi_{n-2}^*\psi_{n-2} \tag{237}$$

ou

$$\int \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = \left|\frac{K_n}{K_{n-2}}\right|^2 (\hbar\omega)^2 n(n-1) \int dx \psi_{n-2}^*\psi_{n-2} \tag{238}$$

Prosseguindo, chegaremos a

$$\int \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = |K_n|^2 (\hbar\omega)^n (n!) \int dx \psi_0^*\psi_0(x) = 1 \tag{239}$$

ou seja,

$$K_n = \frac{1}{\sqrt{(\hbar\omega)^n n!}} \tag{240}$$

Portanto,

$$\psi_n(x) = K_n (a_+)^n \psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{n!(\hbar\omega)^n}} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \tag{241}$$

Um oscilador harmônico que não oscila é decepcionante. Se calcularmos o valor médio da posição, $\langle\hat{x}\rangle$, nos estados estacionários do oscilador harmônico, que vimos até agora, encontraremos (*e o leitor deve obter isso por conta própria!*)

$$\langle\hat{x}\rangle = 0 \tag{242}$$

ou seja, nenhuma oscilação! Estados estacionários não são apropriados para comparar o sistema quântico com o análogo clássico. Para obter alguma coisa semelhante a um pêndulo, devemos estudar *pacotes de onda*. Os particulares pacotes de onda que vamos estudar agora se chamam *estados coerentes*. Consideremos as autofunções do operador a_-, introduzido acima. Como a_- não comuta com $\hat{H}$, as autofunções de a_- não serão, em geral, autofunções de $\hat{H}$, ou seja, não serão estados estacionários. Sejam então ϕ_α funções tais que

$$a_-\phi_\alpha = \alpha\phi_\alpha \tag{243}$$

Como o operador a_- não é hermiteano, os autovalores α serão números complexos quaisquer.

Lembremos que os estados estacionários podem ser escritos em termos do estado fundamental assim:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!(\hbar\omega)^n}}(a_+)^n\psi_0(x) \tag{244}$$

Vai ser importante nos cálculos que faremos a seguir a seguinte quantidade:

$$(\psi_n, \phi_\alpha) = \frac{1}{\sqrt{n!(\hbar\omega)^n}}\left((a_+)^n\psi_0, \phi_\alpha\right) = \frac{1}{\sqrt{n!(\hbar\omega)^n}}\left(\psi_0, (a_-)^n\phi_\alpha\right) =$$

$$= \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!(\hbar\omega)^n}}(\psi_0, \phi_\alpha) \tag{245}$$

Vamos agora expandir $\phi_\alpha(x)$ em estados estacionários. Para simplificar a notação, vamos introduzir a abreviação

$$K_n = (\hbar\omega)^{-\frac{n}{2}}$$

$$\begin{aligned}
\phi_\alpha(x) &= \sum_n (\psi_n, \phi_\alpha)\psi_n \\
&= \sum_n \frac{K_n \alpha^n}{\sqrt{n!}} (\psi_0, \phi_\alpha)\psi_n \\
&= C \sum_n \frac{K_n \alpha^n}{\sqrt{n!}} \psi_n \\
&= C \sum_n \frac{K_n \alpha^n}{\sqrt{n!}} \frac{K_n}{\sqrt{n!}} (a_+)^n \psi_0 \\
&= C \sum_n \frac{K_n^2 (\alpha a_+)^n}{n!} \psi_0 \qquad (246)
\end{aligned}$$

$$\phi_\alpha(x) = C \sum_n \frac{K_n^2 (\alpha a_+)^n}{n!} \psi_0 = C \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{\alpha a_+}{\hbar\omega} \right)^n \psi_0 \qquad (247)$$

A constante C é determinada normalizando-se $\phi_\alpha(x)$, como segue:

$$\begin{aligned}
1 &= (\phi_\alpha, \phi_\alpha) = C^2 \left(\sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{\alpha a_+}{\hbar\omega} \right)^n \psi_0, \ \sum_m \frac{1}{m!} \left(\frac{\alpha a_+}{\hbar\omega} \right)^m \psi_0 \right) \\
&= C^2 \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{\alpha^*}{\hbar\omega} \right)^n \sum_m \frac{1}{m!} \left(\frac{\alpha}{\hbar\omega} \right)^m ((a_+)^n \psi_0, \ \ (a_+)^m \psi_0) \\
&= C^2 \sum_n \frac{1}{(n!)^2} \frac{|\alpha|^{2n}}{(\hbar\omega)^{2n}} n! (\hbar\omega)^n \\
&= C^2 \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \frac{1}{(\hbar\omega)^n} \\
&= C^2 \exp\left(\frac{|\alpha|^2}{\hbar\omega} \right)
\end{aligned}$$

Logo,

$$C = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2\hbar\omega} \right)$$

Voltando à expansão,

$$\phi_\alpha(x) = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2\hbar\omega} \right) \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!(\hbar\omega)^n}} \psi_n \qquad (248)$$

Para obter a dependência temporal de $\phi_\alpha(x)$ precisamos demonstrar um resultado geral:

Teorema: Seja $\hat{H}$ o hamiltoniano de um sistema físico, e sejam $\psi_n(x)$ suas autofunções. Sabemos que

$$\psi_n(x,t) = \psi_n(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right)$$

onde os E_n são os autovalores de $\hat{H}$, ou seja, satisfazem as equações

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n \ .$$

Seja $\phi(x)$ um estado qualquer desse sistema, e

$$\phi(x) = \sum_n a_n \psi_n(x)$$

sua expansão nas autofunções de $\hat{H}$ no instante $t = 0$. Então,

$$\phi(x,t) = \sum_n a_n \psi_n(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \tag{249}$$

onde os a_n são os mesmos da expansão em $t = 0$.

A demonstração consiste em mostrar que $\phi(x,t)$ satisfaz a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}\phi(x,t)$$

com a condição inicial $\phi(x, t=0) = \phi(x)$.
De fato,

$$i\hbar \partial\phi(x,t)\partial t = i\hbar \sum_n a_n \psi_n(x) \frac{\partial}{\partial t} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right)$$

$$= \sum_n a_n E_n \psi_n(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) = \hat{H} \sum_n a_n \psi_n(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right)$$

$$= \hat{H}\phi(x,t)$$

A verificação da condição inicial é trivial.

Aplicando este teorema à Eq.(248), temos

$$\phi_\alpha(x,t) = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2\hbar\omega}\right) \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!(\hbar\omega)^n}} \psi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \tag{250}$$

ou

$$\phi_\alpha(x,t) = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2\hbar\omega}\right) \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!(\hbar\omega)^n}} \psi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hbar\omega(n+1/2)t\right)$$

$$\phi_\alpha(x,t) = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2\hbar\omega}\right) \sum_n \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!(\hbar\omega)^n}} \psi_n \exp\left(-\frac{i\omega}{2} t\right) \tag{251}$$

Comparando com a Eq.(248), vê-se que:

$$\phi_\alpha(x,t) = \phi_{\alpha(t)} e^{-\frac{i\omega t}{2}} \tag{252}$$

com

$$\alpha(t) = \alpha e^{-i\omega t} \tag{253}$$

Podemos agora calcular $\langle \hat{x} \rangle$ no estado $\phi_\alpha(x,t)$.

$$\langle \hat{x} \rangle = (\phi_\alpha(x,t), \hat{x}\phi_\alpha(x,t)) = \left(\phi_{\alpha(t)}, \hat{x}\phi_{\alpha(t)}\right) \tag{254}$$

Da definição de a_+ e a_- obtém-se facilmente que

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

logo,

$$\langle \hat{x} \rangle = \left(\phi_{\alpha(t)}, \hat{x}\phi_{\alpha(t)}\right) = \frac{-i}{\sqrt{2m}\,\omega}\left\{\left(\phi_{\alpha(t)}, a_+\phi_{\alpha(t)}\right) - \left(\phi_{\alpha(t)}, a_-\phi_{\alpha(t)}\right)\right\} \tag{255}$$

Mas

$$a_-\phi_{\alpha(t)} = \alpha(t)\phi_{\alpha(t)}$$

e, como a_+ é o adjunto de a_-,

$$a_+\phi_{\alpha(t)} = \alpha^*(t)\phi_{\alpha(t)}$$

Logo,

$$\langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2m}\,\omega}\left\{\alpha^*(t) - \alpha(t)\right\} \tag{256}$$

Pondo $\alpha = |\alpha| \exp i\delta$, temos

$$\alpha(t) = |\alpha| e^{-i(\omega t - \delta)}$$

e

$$\langle \hat{x} \rangle = \frac{|\alpha|}{\sqrt{2m}\; i\omega}\left(e^{i(\omega t-\delta)} - e^{-i(\omega t-\delta)}\right) = |\alpha|\sqrt{\frac{2}{m\omega^2}}\sin(\omega t - \delta) \tag{257}$$

e surgiu finalmente a oscilação procurada! O valor médio da posição, nesse estado, oscila exatamente como no caso clássico.

13.1 Exercícios

Para uso nos exercícios subseqüentes, apresentamos aqui uma tabela de funções de onda de estados estacionários do oscilador harmônico.

n	E_n	$\psi_n(x) = \left(\frac{1}{n!2^n a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} H_n\left(\frac{x}{a}\right) e^{-x^2/2a^2}$
0	$\frac{1}{2}\hbar\omega$	$\left(\frac{1}{a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} e^{-x^2/2a^2}$
1	$\frac{3}{2}\hbar\omega$	$\left(\frac{1}{2a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} 2\left(\frac{x}{a}\right) e^{-x^2/2a^2}$
2	$\frac{5}{2}\hbar\omega$	$\left(\frac{1}{8a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \left[2 - 4\left(\frac{x}{a}\right)^2\right] e^{-x^2/2a^2}$
3	$\frac{7}{2}\hbar\omega$	$\left(\frac{1}{48a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \left[12\left(\frac{x}{a}\right) - 8\left(\frac{x}{a}\right)^3\right] e^{-x^2/2a^2}$
4	$\frac{9}{2}\hbar\omega$	$\left(\frac{1}{384a\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \left[12 - 48\left(\frac{x}{a}\right)^2 + 16\left(\frac{x}{a}\right)^4\right] e^{-x^2/2a^2}$

onde $a = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$.

1.(a) Mostre que o parâmetro a que aparece na tabela é igual ao deslocamento máximo de um oscilador clássico de energia $\frac{1}{2}\hbar\omega$.
(b) Verifique que a expressão $(1+bx^2)e^{-x^2/2a^2}$ satisfaz a equação de Schrödinger para o movimento harmônico simples com energia $E = \frac{5}{2}\hbar\omega$. Qual o valor para b?

2. Considere o *meio-oscilador* harmônico, isto é, uma partícula cuja energia potencial é

$$V(x) = \infty\ , \quad x < 0$$
$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2\ , \quad x \geq 0$$

(a) Compareas funções de onda dos estados estacionários deste sistema com as do oscilador harmônico normal com os mesmos valores de m e k.
(b) Quais são as energia s permitidas para o *meio-oscilador*?
(c) Invente um sistema que seria o análogo macroscópico deste sistema quântico.

3. Regiões classicamente proibidas para o oscilador harmônico simples.
Usando a função de onda normalizada para o estado fundamental do oscilador harmônico, calcule a probabilidade de que uma observação da posição detete a partícula numa região classicamente proibida. A integral que você obterá não pode ser resolvida analiticamente. Olhe o resultado numérico numa

tabela da *error function*, ou nos programas Maple ou Mathematica.

4. A tabela exibe as funções $H_n(x)$, denominadas polinômios de Hermite.
(a)Mostre que e^{-t^2+2tx} é uma *função geratriz* dos polinômios de Hermite, isto é, que

$$e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(x)$$

ao menos até $n = 4$. Determine $H_5(x)$.
(b) Tomando a derivada desta expressão, demonstre as relações de recorrência

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} H_n(x) &= 2nH_{n-1}(x) \\ H_{n+1}(x) &= 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \end{aligned}$$

5. Valendo-se da expressão das funções de onda do oscilador harmônico, mostre que devemos esperar que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}$$

14 Operadores unitários e simetrias

As quantidades observáveis (resultados de medidas) aparecem, na mecânica quântica, sob a forma de produtos escalares de estados,

$$(\psi, \phi) = \int dq \psi(q)^* \phi(q)$$

Um caso particular importante é um "elemento de matriz" de um operador $\hat{O}$:

$$\int dq \psi^*(q) \hat{O} \phi(q)$$

Como toda teoria, a mecânica quântica admite transformações "de linguagem": por exemplo, quando eu descrevo o mesmo fenômeno usando dois sistemas de eixos ortogonais, obtenho descrições distintas do mesmo fenômeno. Essas descrições devem ser equivalentes, já que representam a mesma coisa de pontos-de-vista distintos. É como se eu descrevesse o mesmo fenômeno em inglês e em alemão: as descrições são diferentes, mas têm o mesmo conteúdo.

Como as quantidades físicas são representadas pelos produtos escalares de estados, é importante o estudo dos operadores que conservam os produtos escalares, ou seja, dos operadores $\hat{U}$ que são tais que

$$(\hat{U}\psi, \hat{U}\phi) = (\psi, \phi) \tag{258}$$

ou, mais explicitamente,

$$\int dq\psi(q)^*\phi(q) = \int dq(\hat{U}\psi(q))^*\hat{U}\phi(q) \tag{259}$$

Um operador linear é unitário, por definição, se

$$\hat{U}\hat{U}^+ = \hat{U}^+\hat{U} = 1 \tag{260}$$

Seja $\hat{U}$ um operador unitário e considere as transformações de funções de onda:

$$\begin{aligned} \psi'(q) &= \hat{U}\psi(q) \\ \phi'(q) &= \hat{U}\phi(q) \end{aligned}$$

Então,

$$\int dq\psi'^*\phi' = \int dq\left(\hat{U}\psi\right)^*\hat{U}\phi = \int dq\psi^*\hat{U}^+\hat{U}\phi = \int dq\psi^*\phi$$

o que mostra que uma transformação implementada por um operador unitário conserva os produtos escalares. Mais detalhadamente, considere o produto escalar

$$\left(\psi, \hat{O}\phi\right) = \int dq\psi^*(q)\hat{O}\phi(q)$$

Sejam

$$\begin{aligned} \psi'(q) &= \hat{U}\psi(q) \\ \left(\hat{O}\phi(q)\right)' &= \hat{U}\left(\hat{O}\phi(q)\right) \end{aligned}$$

Podemos escrever

$$\left(\hat{O}\phi(q)\right)' = \hat{U}\hat{O}\phi(q) = \hat{U}\hat{O}\hat{U}^+\hat{U}\phi(q) = \left(\hat{U}\hat{O}\hat{U}^\dagger\right)\phi'(q)$$

Logo,

$$\left(\psi', (\hat{O}\phi)'\right) = \int dq\left(\hat{U}\psi(q)\right)^*\hat{U}\hat{O}\hat{U}^+\left(\hat{U}\phi(q)\right) = \int dq\psi^*\hat{O}\phi = \left(\psi, \hat{O}\phi\right)$$

Podemos interpretar este resultado assim: considere as transformações

$$\begin{aligned} \psi \to \psi' &= \hat{U}\psi \\ \phi \to \psi' &= \hat{U}\psi \\ \hat{O} \to \hat{O}' &= \hat{U}\hat{O}\hat{U}^+ \end{aligned}$$

Então, temos:

$$\int dq\psi'^{*}(q)\hat{O}'\phi'(q) = \int dq\psi^{*}(q)\hat{O}\phi(q)$$

onde $\hat{O}' \equiv \hat{U}\hat{O}\hat{U}^{+}$ é a transformação de $\hat{O}$ pela ação do operador linear $\hat{U}$. Diz-se que um operador $\hat{O}$ é invariante por uma transformação unitária $\hat{U}$ se

$$\hat{U}\hat{O}\hat{U}^{+} = \hat{O}$$

ou, equivalentemente, se

$$\hat{O}\hat{U} = \hat{U}\hat{O} \tag{261}$$

14.1 Exemplos de operadores unitários

O leitor verificará sem dificuldade que o operador $\hat{1}$, definido por

$$\hat{1}\psi = \psi$$

é unitário. Para dar exemplos mais ricos, precisaremos definir a exponencial de um operador.

Define-se $e^{\hat{O}}$ assim:

$$e^{\hat{O}} = \hat{1} + \hat{O} + \frac{1}{2!}\hat{O}\hat{O} + \frac{1}{3!}\hat{O}\hat{O}\hat{O} + ... \tag{262}$$

onde, naturalmente, se pode escrever $\hat{O}^2$ em vez de $\hat{O}\hat{O}$, etc. A idéia é usar a expansão da função exponencial numérica como modelo da expansão do operador. Usando-se esta definição, pode-se demonstrar a importante relação de Baker-Hausdorff-Campbell:

$$e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{A},\hat{B}] + \frac{1}{2!}[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]] + \frac{1}{3!}[\hat{A},[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]]] + ... \tag{263}$$

Uma aplicação imediata é esta: para $\hat{B} = 1$, temos

$$e^{\hat{A}}e^{-\hat{A}} = 1$$

pois $[\hat{A},\hat{1}] = 0$. Logo, $e^{-\hat{A}}$ é o operador inverso de $e^{\hat{A}}$.

Considere um operador da forma $e^{i\hat{O}}$, com $\hat{O} = \hat{O}^{+}$, ou seja, hermiteano. Temos então,

$$\left(e^{i\hat{O}}\right)^{+} = e^{-i\hat{O}^{+}} = e^{-i\hat{O}}$$

Logo,

$$\left(e^{i\hat{O}}\right)\left(e^{i\hat{O}}\right)^{+} = 1$$

ou seja, $e^{i\hat{O}}$ é unitário se $\hat{O}$ for hermiteano.
Exemplo: os seguintes operadores são unitários:

$$\begin{aligned} U(\epsilon) &= e^{\frac{i}{\hbar}\epsilon\hat{p_x}} \\ U(\Delta t) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t} \end{aligned}$$

Chama-se operadores unitários infinitesimais operadores da forma

$$\hat{U} = 1 + i\epsilon\hat{O}$$

com $\hat{O} = \hat{O}^+$. Note-se que um operador desse tipo é o truncamento da série que define o operador unitário $e^{i\epsilon\hat{O}}$ que mantém apenas os dois primeiros termos. Ou seja, um operador unitário infinitesimal satisfaz a condição de unitaridade desde que se desprezem termos que contenham potências quadráticas de ϵ ou maiores. Explicitamente, temos, se $\hat{U} = 1 + i\epsilon\hat{O}$, $\hat{U}^+ = 1 - i\epsilon\hat{O}$, e

$$\hat{U}\hat{U}^+ = (1 + i\epsilon\hat{O})(1 - i\epsilon\hat{O}) = 1 + i\epsilon\hat{O} - i\epsilon\hat{O} + \epsilon^2(...) \approx 1$$

Seja $\hat{B}$ um operador invariante por uma transformação implementada pelo operador unitário infinitesimal $1 + \frac{i}{\hbar}\epsilon\hat{O}$. Então

$$\hat{B} = \left(1 + \frac{i\epsilon}{\hbar}\hat{O}\right)\hat{B}\left(1 - \frac{i\epsilon}{\hbar}\hat{O}\right) = \hat{B} + \frac{i\epsilon}{\hbar}\hat{O}\hat{B} - \frac{i\epsilon}{\hbar}\hat{B}\hat{O} = \hat{B} + \frac{i\epsilon}{\hbar}[\hat{O}, \hat{B}]$$

Logo, devemos ter $[\hat{O}, \hat{B}] = 0$. Sumarizando:

Seja $\hat{B}$ invariante pela transformação unitária $\hat{U} = e^{\frac{i\epsilon}{\hbar}\hat{O}}$. Então, $[\hat{B}, \hat{O}] = 0$.

Define-se <u>simetria</u> de um sistema com hamiltoniano $\hat{H}$ uma transformação unitária que deixa o hamiltoniano invariante. Seja $\hat{U} = e^{\frac{i\epsilon}{\hbar}\hat{O}}$ uma simetria. Então, por definição, $[\hat{H}, \hat{O}] = 0$. Ora, isto significa que o operador $\dot{\hat{O}} = 0$, ou, em outras palavras,que a quantidade física associada ao operador hermiteano $\hat{O}$ é conservada. Desta forma associamos simetrias a leis de conservação : a cada simetria corresponde uma quantidade conservada. Este resultado, na física clássica, é conhecido como o teorema de Noether.

14.2 Exercícios

1.(a)Construa o adjunto do operador $\frac{d^2}{dx^2} - a\exp(ix)$ onde a é um número real.
(b) Mostre que $[\vec{p}, f(\vec{r})] = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}f(\vec{r})$.

2. Os três operadores $\hat{A}$, $\hat{B}$ e $\hat{C}$ são dados por

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi(x) &= x^3\psi(x)\\ \hat{B}\psi(x) &= x\frac{d\psi}{dx}\\ \hat{C}\psi(x) &= \int_{-\infty}^{x} u\psi(u)du\end{aligned}$$

(i)Calcule $[\hat{A},\hat{B}]$ e $[\hat{B},\hat{C}]$.
(ii)Resolva o problema de autovalores

$$\hat{C}\psi(x) = \lambda\psi(x)$$

exigindo que $\psi(x)$ seja normalizável. Que restrição isto impõe sobre λ?

3. Determine o operador unitário que efetua, sobre a função de onda de um sistema, uma translação espacial $\psi(\vec{r}) \to \psi(\vec{r}+\vec{\epsilon})$, onde $\vec{\epsilon}$ é um "vetor infinitesimal". Usando o fato de que uma sucessão de translações independe da ordem em que são realizadas, demonstre que os operadores de momento $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ e $\hat{p}_z$ comutam. Aproveite para mostrar que esses operadores são hermiteanos, sem calcular qualquer integral.

15 Rotações e o momento angular

Uma partícula de massa m está em um estado de função de onda $\psi(\vec{r})$. Vamos executar uma rotação infinitesimal $\delta\vec{\omega}$ sobre o sistema.[16] Em sua nova posição, a função de onda será

$$\psi(\vec{r}+\delta\vec{r}) = \psi(\vec{r}) + (\delta\vec{\omega}\times\vec{r}).\vec{\nabla}\psi(\vec{r}) \ ,$$

desprezando-se os termos a partir dos quadráticos em $|\delta\vec{\omega}|$. Como

$$(\delta\vec{\omega}\times\vec{r}).\vec{\nabla} = \delta\vec{\omega}.(\vec{r}\times\vec{\nabla})$$

podemos escrever

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}+\delta\vec{r}) &= \psi(\vec{r}) + \delta\vec{\omega}.(\vec{r}\times\vec{\nabla}).\psi(\vec{r})\\ &= \left(1+\delta\vec{\omega}.(\vec{r}\times\vec{\nabla})\right)\psi(\vec{r})\\ &= \left(1+\frac{i}{\hbar}\delta\vec{\omega}.(\vec{r}\times(-i\hbar)\vec{\nabla})\right)\psi(\vec{r}) \qquad (264)\end{aligned}$$

[16]Eqüivalentemente, uma rotação $-\delta\vec{\omega}$ sobre o sistema de eixos em relação ao qual o sistema é referido.

$$\psi(\vec{r}+\delta\vec{r}) = \left(1+\frac{i}{\hbar}\delta\vec{\omega}.(\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}})\right)\psi(\vec{r}) \tag{265}$$

Denotando o operador$\hat{\vec{r}}\times\hat{\vec{p}}$ por $\hat{\vec{L}}$, temos

$$\psi(\vec{r}+\delta\vec{r}) = \left(1+\frac{i}{\hbar}\delta\vec{\omega}.\hat{\vec{L}}\right)\psi(\vec{r}) \tag{266}$$

O operador $\hat{\vec{L}}$ é denominado momento angular, e é escrito, mais detalhadamente, como

$$\hat{\vec{L}} = \hat{L}_x\vec{i}+\hat{L}_y\vec{j}+\hat{L}_z\vec{k}$$

Da Eq.(264) se tira a expressão

$$\hat{\vec{L}} = -i\hbar\hat{\vec{r}}\times\vec{\nabla} \tag{267}$$

ou, para as componentes,

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{268}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{269}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{270}$$

Como $\hat{\vec{L}}$ é hermiteano (por que?),

$$\hat{U}(\delta\vec{\omega}) = 1+\frac{i}{\hbar}\delta\vec{\omega}.\hat{\vec{L}}$$

é unitário, e é a parte infinitesimal de

$$\hat{U} = e^{\frac{i}{\hbar}\delta\vec{\omega}.\hat{\vec{L}}}$$

que, atuando sobre a função de onda de um sistema, produz a função de onda do mesmo, rodado de $\delta\vec{\omega}$.

Exemplo:
(1) Rotação em torno do eixo z: usando coordenadas esféricas, uma rotação em torno do eixo z muda o valor da coordenada ϕ. A rotação que leva ϕ em $\phi+\Delta\phi$ é caracterizada por $\delta\vec{\omega} = \delta\omega_z\vec{k}$, com $\delta\omega_z = \Delta\phi$. Logo,

$$U(\delta\vec{\omega}) = 1+\frac{i}{\hbar}\delta\omega_z\vec{k}.\hat{\vec{L}} = 1+\frac{i}{\hbar}\Delta\phi\hat{L}_z$$

Seja $\psi(\phi)$ a função de onda do sistema (explicitamos apenas o argumento que será alterado. A função de onda normalmente dependerá de r, θ e ϕ, quando o sistema é descrito em termos de coordenadas esféricas). A rotação considerada leva $\psi(\phi) \to \psi(\phi + \Delta\phi)$. Mas

$$\psi(\phi + \Delta\phi) = \psi(\phi) + \Delta\phi \frac{\partial}{\partial\phi}\psi(\phi) = \left(1 + \Delta\phi \frac{\partial}{\partial\phi}\right)\psi(\phi)$$

para transformações infinitesimais, e usando a fórmula dos acréscimos finitos do Cálculo. Outra maneira de escrever isto é

$$\psi(\phi + \Delta\phi) = \left(1 + \frac{i}{\hbar}\Delta\phi \hat{L}_z\right)\psi(\phi)$$

Comparando as duas expressões, tira-se facilmente que

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \tag{271}$$

A expressão explícita dos operadores $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ e $\hat{L}_z$ em coordenadas esféricas pode também ser obtida diretamente da Eq.(270) utilizando as fórmulas de transformação

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta &= \arctan\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right) \\ \phi &= \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \ . \end{aligned}$$

Trata-se de um cálculo simples mas trabalhoso. Vamos seguir um caminho indireto mas mais iluminante. Primeiro, é conveniente medir o momento angular em unidades de $\hbar$, isto é, introduzir o operador $\hat{\vec{l}}$ tal que

$$\hat{\vec{L}} = \hbar\hat{\vec{l}}$$

onde , de novo,

$$\hat{\vec{l}} = \hat{l}_x\vec{i} + \hat{l}_y\vec{j} + \hat{l}_z\vec{k}$$

As expressões para as componentes de $\hat{\vec{l}}$ são, como segue de (270),

$$\hat{l}_x = -i\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{272}$$

$$\hat{l}_y = -i\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{273}$$

$$\hat{l}_z = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{274}$$

Por um cálculo direto, ou pelo uso da regra de Dirac[17] obtêm-se:

$$[\hat{l}_a, \hat{l}_b] = i\epsilon_{abc}\hat{l}_c \tag{275}$$

Como as componentes $\hat{\vec{l}}$ não comutam entre si, não há autofunções comuns dessas componentes. Introduzindo o momento angular total

$$\hat{\vec{l}} = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

observamos que

$$[\hat{\vec{l}}^2, \hat{l}_x] = [\hat{l}_x^2, \hat{l}_x] + [\hat{l}_y^2, \hat{l}_x] + [\hat{l}_z^2, \hat{l}_x]$$

Como

$$[\hat{l}_x^2, \hat{l}_x] = 0 \tag{276}$$

$$[\hat{l}_y^2, \hat{l}_x] = -i\hat{l}_y\hat{l}_z - i\hat{l}_z\hat{l}_y \tag{277}$$

$$[\hat{l}_z^2, \hat{l}_x] = i\hat{l}_z\hat{l}_y + i\hat{l}_y\hat{l}_z \tag{278}$$

segue que

$$[\hat{\vec{l}}^2, \hat{l}_x] = 0$$

A direção x não tendo nenhum privilégio, segue que:

$$[\hat{\vec{l}}^2, \hat{l}_y] = [\hat{\vec{l}}^2, \hat{l}_z] = 0\ ,$$

Sendo assim, podemos construir autofunções comuns a $\hat{\vec{l}}^2$ e uma das componentes de $\hat{\vec{l}}$. Por causa da expressão simples de $\hat{l}_z$ em coordenadas esféricas, escolhemos o par $\hat{\vec{l}}^2, \hat{l}_z$.

[17] A regra de Dirac diz: sejam $A(p_i, q_i)$ e $B(p_i, q_i)$ duas quantidades físicas da mecânica clássica, e seja $\{A, B\}$ o produto de Poisson (parênteses de Poisson) delas. Então, se $\hat{A}$ e $\hat{B}$ são os operadores hermitianos que representam essas quantidades na mecânica quântica, temos a igualdade simbólica:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -i\hbar\{A, B\}$$

Ou seja, para obter o valor do comutador, calcula-se o produto de Poisson das quantidades clássicas correspondentes, multiplicando-se o resultado por $-i\hbar$. Exemplo:
$\{L_a, L_b\} = -\epsilon_{abc}L_c$. Logo, $[\hat{L}_a, \hat{L}_b] = i\hbar\epsilon_{abc}\hat{L}_c$.

16 Autofunções do momento angular

Por razões técnicas é conveniente introduzir os operadores não-hermiteanos

$$\hat{l}_+ = l_x + i\hat{l}_y \tag{279}$$
$$\hat{l}_- = \hat{l}_x - i\hat{l}_y \tag{280}$$

Seus principais comutadores são:

$$[\hat{\vec{l}}^2, \hat{l}_\pm] = 0 \tag{281}$$

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_+] = \hat{l}_+ \tag{282}$$
$$[\hat{l}_z, \hat{l}_-] = -\hat{l}_- \tag{283}$$

todas fáceis de obter. Note-se ainda que

$$\hat{l}_+\hat{l}_- = \hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 + \hat{l}_z \tag{284}$$

$$\hat{l}_-\hat{l}_+ = \hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z \tag{285}$$

16.1 As autofunções da componente z do momento angular

As autofunções de $\hat{l}_z$ são funções $\psi(\phi)$ tais que

$$\hat{l}_z\psi(\phi) = l_z\psi(\phi) \tag{286}$$

onde l_z é um número. Omitimos aqui, por simplicidade, as outras variáveis, r e θ, de que a função ψ em geral depende porque são irrelevantes para este problema. Como

$$\hat{l}_z = -i\frac{\partial}{\partial\phi}$$

temos, para a Eq.(286),

$$-i\frac{\partial\psi}{\partial\phi} = l_z\psi \tag{287}$$

cuja solução é

$$\psi(\phi) = Ke^{il_z\phi} \quad .$$

Devemos ainda ter

$$\psi(\phi + 2n\pi) = \psi(\phi)$$

o que exige que

$$e^{il_z 2n\pi} = 1$$

ou seja, que l_z seja um número inteiro. Vamos denotá-lo por m. Então,

$$\hat{l}_z e^{im\phi} = m e^{im\phi} \tag{288}$$

que é satisfeita para qualquer m inteiro, $-\infty < m < \infty$. Normalizando, temos

$$\psi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi) \tag{289}$$

16.2 Autofunções simultâneas do momento angular total e da componente z

Seja $\psi(\phi)$ a autofunção de $\hat{l}_z$ de autovalor m. Calculemos

$$\begin{aligned}
\hat{l}_z\left(\hat{l}^+\psi_m\right) &= (\hat{l}_z\hat{l}_+ - \hat{l}_+\hat{l}_z + \hat{l}_+\hat{l}_z)\psi_m \\
&= [\hat{l}_z, \hat{l}_+]\psi_m + \hat{l}_+\hat{l}_z\psi_m \\
&= \hat{l}_+\psi_m + m\hat{l}_+\psi_m \\
&= (m+1)(\hat{l}_+\psi_m)
\end{aligned}$$

Logo, se $\hat{l}_z\psi_m = m\psi_m$, então

$$\hat{l}_+\psi_m = K\psi_{m+1}$$

Analogamente se mostra que

$$\hat{l}_-\psi_m = K'\psi_{m-1}$$

Assim, usando os operadores $\hat{l}_+$ e $\hat{l}_-$, pode-se varrer todo o espectro do operador $\hat{l}_z$.

Considere o operador

$$\hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 \ .$$

Lema:*Se $\hat{O}$ é hermiteano,*

$$\langle \hat{O}^2 \rangle \geq 0 \tag{290}$$

para qualquer estado.
Demonstração:

$$\int dq \psi^*(q)\hat{O}^2\psi(q) = \int dq \left(\hat{O}\psi(q)\right)^* \left(\hat{O}\psi(q)\right) = \int dq |\hat{O}\psi(q)|^2 \geq 0$$

Em particular, segue que $\langle \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 \rangle \geq 0$, logo,

$$\langle \hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 \rangle \geq 0 \tag{291}$$

A construção das autofunções de $\hat{\vec{l}}^2$ é facilitada pelo fato de que a expressão de $\hat{\vec{l}}^2$ é um operador diferencial familiar à física clássica. De fato, um cálculo direto leva a

$$\hat{l}_\pm = \exp(\pm i\phi)\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{292}$$

e, como

$$\hat{\vec{l}}^2 = \hat{l}_+\hat{l}_- + \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z$$

obtém-se

$$\hat{\vec{l}}^2 = -\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})\right) \tag{293}$$

Acontece que o laplaceano em coordenadas esféricas é

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})\right)\right\} \tag{294}$$

ou seja,

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{\vec{l}}^2}{r^2} \tag{295}$$

Os físicos do século XIX resolveram o problema de determinar as autofunções de $\hat{\vec{l}}^2$:[18] essas funções são os *harmônicos esféricos*, $Y_{lm}(\theta,\phi)$, que satisfazem as equações de autovalores

$$\hat{\vec{l}}^2 Y_{lm}(\theta,\phi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{296}$$

$$\hat{l}_z Y_{lm}(\theta,\phi) = mY_{lm}(\theta,\phi) \tag{297}$$

Os harmônicos esféricos são muito bem conhecidos. Para um estudo deles no contexto clássico as minhas referências preferidas são Courant [6] e Sommerfeld [9]. Nessas notas, usando técnicas que introduziremos a seguir, construiremos explicitamente os Y_{lm}. Para o momento é suficiente informar que

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = K\ P^l{}_m(\theta)\exp(im\phi)$$

[18] Naturalmente eles não sabiam mecânica quântica, mas estudavam vibrações de corpos elásticos.Um dos problemas dessa área, por exemplo, é a determinação das frequências que um tambor, de determinada forma, pode emitir. Trata-se de um problema de autovalores : as freqüências emitidas são as *autofreqüências*.

ou seja, é o produto de uma função de θ por uma autofunção de $\hat{l}_z$.

Uma observação importante: as autofunções de $\hat{l}_z$ são as funções $\exp(im\phi)$ para qualquer inteiro m. Quando construirmos as autofunções comuns a $\hat{\vec{l}}^2$ e $\hat{l}_z$, veremos que m sofrerá mais restrições. De fato, como temos

$$\langle \hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 \rangle \geq 0$$

segue que

$$\int dq Y_{lm}^*(q) \left(\hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 \right) Y_{lm}(q) = \left(l(l+1) - m^2 \right) \int dq Y_{lm}^*(q) Y_{lm}(q) = \left(l(l+1) - m^2 \right) \geq 0 \tag{298}$$

Portanto, dado l, m não pode ser qualquer inteiro. O maior valor permitido é tal que

$$l(l+1) \geq m^2$$

Vê-se imediatamente que $m = l$ é permitido, mas $m = l+1$ é proibido. Logo, o máximo valor permitido de m para as autofunções $Y_{lm}(q)$ é $m = l$. Um argumento an'alogo mostra que o menor é $m = -l$. Resumindo,

$$-l \leq m \leq l$$

Neste intervalo,

$$\hat{\vec{l}}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{299}$$

$$\hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{300}$$

Assim, para cada l há $2l + 1$ valores distintos de m.

16.2.1 Construção dos harmônicos esféricos

Chamaremos de operadores vetoriais operadores do tipo

$$\hat{\vec{T}} = \hat{T}_x \vec{i} + \hat{T}_y \vec{j} + \hat{T}_z \vec{k}$$

e que satisfazem as seguintes relações de comutação com as componentes do momento angular:

$$[\hat{l}_a, \hat{T}_b] = i \epsilon_{abc} \hat{T}_c \tag{301}$$

onde a costumeira convenção indica uma soma sobre os valores do índice c, e, sendo $\hat{T}^{(1)}$ e $\hat{T}^{(2)}$ dois operadores desse tipo,

$$[\hat{l}_i, \hat{T}_j^{(1)} \hat{T}_j^{(2)}] = 0 \tag{302}$$

Exemplos: $\hat{r}$, $\hat{p}$ e $\hat{L}$ são, todos, operadores vetoriais.

Das relações acima segue, em particular, que, para qualquer operador vetorial $\hat{T}$,

$$[\hat{l}_i, \hat{T}_j \hat{T}_j] = 0 \tag{303}$$

Seja $\hat{\vec{T}}$ um operador vetorial. Será útil introduzir um "operador escada", da seguinte forma:

$$\hat{\vec{T}}_+ = \hat{T}_x + i\hat{T}_y \tag{304}$$

Facilmente se verifica que

$$[\hat{l}_z, \hat{T}_+] = \hat{T}_+ \tag{305}$$

bem como

$$[\hat{l}_x, \hat{T}_+] = -\hat{T}_z \tag{306}$$

$$[\hat{l}_y, \hat{T}_+] = -i\hat{T}_z \tag{307}$$

Vamos agora calcular o comutador $[\hat{\vec{l}}^2, \hat{T}_+]$. Lembrando que

$$\hat{\vec{l}}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

e usando as relações acima, temos, após um pouco de paciência,

$$[\hat{\vec{l}}^2, \hat{T}_+] = 2[\hat{T}_+ \hat{l}_z - \hat{T}_z \hat{l}_+] + 2\hat{T}_+ \tag{308}$$

Sejam Y_{lm} as autofunções de $\hat{\vec{l}}^2$ e, em particular, seja Y_{ll} aquela com máximo valor de m, para um dado l. Vamos mostrar que

$$\hat{T}_+ Y_{ll} = K Y_{l+1,l+1} \tag{309}$$

onde K é uma constante.

De fato,

$$\hat{\vec{l}}^2 Y_{ll} = l(l+1) Y_{ll} \tag{310}$$

$$\hat{T}_+ (\hat{\vec{l}}^2 Y_{ll}) = l(l+1) \hat{T}_+ Y_{ll} \tag{311}$$

Ora, o operador $\hat{T}_+ \hat{\vec{l}}^2$ pode ser escrito assim:

$$\hat{T}_+ \hat{\vec{l}}^2 = \hat{T}_+ \hat{\vec{l}}^2 - \hat{\vec{l}}^2 \hat{T}_+ + \hat{\vec{l}}^2 \hat{T}_+ = [\hat{T}_+, \hat{\vec{l}}^2] + \hat{\vec{l}}^2 \hat{T}_+ \tag{312}$$

Logo,a Eq.(311) pode ser escrita

$$[\hat{T}_+, \hat{\vec{l}}^2] Y_{ll} + \hat{\vec{l}}^2 (\hat{T}_+ Y_{ll}) = l(l+1) Y_{ll} \tag{313}$$

Usando a Eq.(308),

$$2\hat{T}_z\hat{l}_+Y_{ll} - 2\hat{T}_+\hat{l}_zY_{ll} - 2\hat{T}_+Y_{ll} + \hat{\vec{L}}^2(\hat{T}_+Y_{ll}) = l(l+1)(\hat{T}_+Y_{ll}) \tag{314}$$

Como $\hat{l}_+Y_{ll} = 0$, obtemos sem dificuldade que

$$\hat{\vec{l}}^2(\hat{T}_+Y_{ll}) = (l(l+1) + 2l + 2)\,(\hat{T}_+Y_{ll}) \tag{315}$$

ou, finalmente,

$$\hat{\vec{l}}^2(\hat{T}_+Y_{ll}) = (l+1)(l+2)(\hat{T}_+Y_{ll} \tag{316}$$

que significa que $\hat{T}_+Y_{ll}$ é autofunção de $\hat{\vec{l}}^2$ de autovalor $(l+1)(l+2)$. Logo,

$$\hat{T}_+Y_{ll} = KY_{l+1,l+1} \tag{317}$$

Este resultado mostra que, se determinarmos Y_{00}, seremos capazes de construir Y_{ll} para qualquer l, sem ter de resolver equações diferenciais.

Para determinar $Y_{00}(\theta,\phi)$ note-se que

$$\hat{l}_zY_{00}(\theta,\phi) = 0 \tag{318}$$

e

$$\begin{aligned}\hat{l}_-Y_{00} &= 0\\ \hat{l}_+Y_{00} &= 0\end{aligned}$$

Daí segue facilmente que

$$\hat{l}_xY_{00} = 0 \tag{319}$$

$$\hat{l}_yY_{00} = 0 \tag{320}$$

Dessas duas e da Eq.(318), segue que

$$\left(1 + \frac{i}{\hbar}\epsilon\hbar\hat{l}_j\right)Y_{00} = Y_{00} \tag{321}$$

para $j = 1, 2, 3$. Isto quer dizer que Y_{00} é invariante por rotações infinitesimais em torno dos eixos x, y, z, ou seja, é invariante por qualquer rotação infinitesimal. Logo, é esfericamente simétrica, não podendo depender de θ ou ϕ. Mas essas são as suas únicas variáveis. Portanto, Y_{00} é constante. A menos de normalização , podemos então tomar

$$Y_{00} = 1$$

Considere o operador vetorial $\hat{\vec{r}}$, e vamos construir o operador $\hat{T}_+$ associado a ele, que seria o operador

$$\hat{\vec{r}}_+ = \hat{x} + i\hat{y}$$

Como os operadores $\hat{x}$ e $\hat{y}$ são multiplicativos, vamos cometer um ligeiro abuso de notação, omitindo a "casinha"(acento circunflexo, versão chinesa). Assim, escreveremos, sem a menor cerimônia,

$$\vec{r}_+ = x + iy$$

deixando claro que se trata de operadores. Já que estamos com a mão na massa, vamos estudar, em lugar de $\vec{r}$, o operador $\frac{\vec{r}}{r}$. O operador $\hat{T}_+$ associado a ele é

$$\hat{T}_+ = \frac{x+iy}{r} \tag{322}$$

Temos, então,

$$\frac{x+iy}{r}.Y_{00} = \frac{x+iy}{r}.1 = \frac{x+iy}{r} = KY_{11}(\theta,\phi) \tag{323}$$

ou seja,

$$Y_{11}(\theta,\phi) = cte.\ \times \frac{x+iy}{r} = cte.\ \times (\sin\theta\cos\phi + i\sin\theta\sin\phi) \tag{324}$$

ou ainda,

$$Y_{11}(\theta,\phi) = cte.\ \times \sin\theta\exp(i\phi) \tag{325}$$

De uma maneira geral, teremos:

$$Y_{ll}(\theta,\phi) = K\left(\frac{x+iy}{r}\right)^l \tag{326}$$

Para obter Y_{lm} basta fazer uso do operador $\hat{l}_-$.

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = K\left(\hat{l}_-\right)^{l-m}\left(\frac{x+iy}{r}\right)^l \tag{327}$$

A determinação de K é feita pela normalização dos Y_{lm},

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta |Y_{lm}(\theta,\phi) = 1 \tag{328}$$

Toma-se usualmente K real, o que fornece a seguinte tabela de harmônicos esféricos:

$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta,\phi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{1,\pm1} &= \mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{1,0} &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cos\theta \end{aligned} \tag{329}$$

e assim por diante.

16.3 Exercícios

1. Prove que $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$
2. Prove que, se $[H, l_i] = 0$ então $[H, \exp \frac{i}{\hbar}\theta\hbar l_i] = 0$, com $l_i \;\; i = 1, 2, 3$ sendo as componentes do operador de momento angular. De fato, o resultado vale para qualquer operador que comute com o hamiltoniano H, e, portanto, para o próprio H. Enuncie e comente este último caso. Mais precisamente, mostre que é sempre verdade que $[\hat{H}, \exp -\frac{i}{\hbar}\hat{H}t] = 0$.
3. Mostre que o operador $\hat{1} + \frac{i}{\hbar}\Delta\theta\hbar\hat{l_i}$ "roda" o sistema de um ângulo infinitesimal $\Delta\theta$ em torno do eixo i. A generalização para ângulos θ arbitrários é $\exp \frac{i}{\hbar}\theta\hbar\hat{l_i}$. Seja $U(\theta) = \exp \frac{i}{\hbar}\theta\hbar\hat{l_i}$. Vimos no exercício anterior que, se $[H, l_i] = 0$, então $[H, U(\theta)] = 0$. Seja ψ tal que $H\psi = E\psi$,e considere $\psi' = U(\theta)\psi$. Mostre que $H\psi' = E\psi'$, com o mesmo E anterior. Chegue a uma conclusão análoga usando o último resultado do exercício 2.
4. Mostre que se a energia potencial de um sistema é $V(r)$, independente de θ e ϕ, então $[H, l_i] = 0$, para $i = 1, 2, 3$.
5. Mostramos no curso que

$$\begin{aligned}\langle m|l_x|\; m-1\rangle &= \langle m-1|l_x|m\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)} \\ \langle m|l_y|m-1\rangle &= -\langle m-1|l_y|m\rangle = -\frac{i}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\end{aligned}$$

que, trocado em miúdos, quer dizer que

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta Y^*_{lm} l_x Y_{l,m-1}(\theta,\phi) = \frac{1}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)}$$

(a) Escreva os demais elementos de matriz dessa forma.
(b)Considere o harmônico esférico $Y_{lm}(\theta, \phi = \pi/2)$. Temos

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\Delta\theta\hbar l_x\right)Y_{lm}(\theta,\pi/2) = Y_{lm}(\theta+\Delta\theta,\pi/2)$$

Por outro lado, $exp\left(\frac{i}{\hbar}\Delta\theta\hbar l_x\right) = 1 + i\delta\theta l_x$ e, usando os elementos de matriz acima,

$$\begin{aligned}(1+i\Delta\theta l_x)Y_{lm}(\theta,\pi/2) &= Y_{lm}(\theta,\pi/2) + i\frac{\Delta\theta}{2}\sqrt{(l+m+1)(l-m)}Y_{l,m+1}(\theta,\pi/2) \\ &+ i\frac{\Delta\theta}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)}Y_{l,m-1}(\theta,\pi/2)\end{aligned}$$

Logo,

$$\begin{aligned}Y_{lm}(\theta+\Delta\theta,\pi/2) &= Y_{lm}(\theta,\pi/2) + i\frac{\Delta\theta}{2}\sqrt{(l+m+1)(l-m)}Y_{l,m+1}(\theta,\pi/2) \\ &+ i\frac{\Delta\theta}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)}Y_{l,m-1}(\theta,\pi/2)\end{aligned}$$

Verifique cuidadosamente o argumento acima (o professor já está meio velho...) e depois teste-o no caso particular l=1. Neste caso os harmônicos esféricos são:

$$\begin{aligned} Y_{1,0} &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \\ Y_{1,\pm 1} &= \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{\pm i\phi} \end{aligned}$$

17 Potenciais com simetria central

Chamam-se assim os potenciais que, expressos em coordenadas esféricas, são funções apenas da variável radial r. O caso mais importante, naturalmente, é o do átomo de Hidrogênio. Vamos tratar primeiramente o caso geral.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,\vec{\nabla}^2\psi(r,\theta,\phi) + V(r)\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi) \tag{330}$$

é a equação de Schrödinger para estados estacionários de uma partícula de massa m cuja energia potencial depende apenas da distância à origem. Utilizando coordenadas esféricas, temos

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{\vec{l}}^2}{r^2} \tag{331}$$

onde

$$\hat{\vec{l}}^2 = -\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})\right) \tag{332}$$

é o operador de momento angular total (veja Eq.(294) e anteriores).

Vamos procurar soluções da Eq.(331) que sejam da forma

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

Como $\hat{\vec{l}}^2 Y_{lm} = l(l+1)Y_{lm}$, tem-se

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}Y_{lm}(\theta,\phi)\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{R(r)}{r^2}l(l+1)Y_{lm}(\theta,\phi)\right\} + \\ &+V(r)R(r)Y_{lm}(\theta,\phi) = ER(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \end{aligned} \tag{333}$$

Cancelando Y_{lm},

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}R(r) + V(r)R(r) = ER(r) \tag{334}$$

Introduzimos agora a função

$$u(r) = rR(r)$$

satisfazendo $u(0) = 0$. Reescrevendo a Eq.(334) em termos de $u(r)$, obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right] u(r) = Eu(r) \tag{335}$$

Esta é a chamada *equação radial* de Schrödinger, e contém toda a dinâmica. Lembrando a condição $u(0) = 0$, decorrência de que $u(r) = rR(r)$ com $R(r)$ regular na origem (os casos interessantes fisicamente não são aqueles em que a partícula tem probabilidade zero de estar em qualquer lugar que não a origem!), podemos interpretar a equação acima como uma equação de Schrödinger de um movimento unidimensional sujeito aos seguintes "potenciais":(a) Uma parede impenetrável em $r = 0$, que impede a passagem da partícula para valores negativos de r. (b) Um potencial do tipo $\frac{1}{r^2}$ repulsivo, chamado de potencial centrífugo. (c) O verdadeiro potencial, $V(r)$.
O potencial centrífugo vem do fato de que a eliminação das variáveis θ e ϕ, é formalmente eqüivalente a colocar-se em um sistema de referência que "gira" com o sistema físico, ou seja, em um sistema não-inercial. Surgem, então, as chamadas forças de inércia, das quais a força centrífuga é a mais popular.[19]

18 O átomo de Hidrogênio

O núcleo do átomo de hidrogênio é cerca de 2000 vezes mais pesado do que um elétron. Por isso se pode ignorar o movimento do núcleo e descrever o átomo simplesmente como um elétron movendo-se com energia potencial $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$. A Eq.(335) é então escrita

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}\right] u(r) = Eu(r) \tag{336}$$

Note-se que esta equação descreve mais do que o átomo de hidrogênio: a interação de um elétron com um campo coulombiano possui também casos em que o elétron não permanece nas proximidades do núcleo, mas afasta-se indefinidamente dele: trata-se do espalhamento de um elétron por um campo coulombiano. Aqui vamos estudar apenas os estados ligados do elétron: aqueles em que ele está preso ao núcleo, formando um átomo. O que caracteriza

[19] O leitor dedicado gostará de investigar por que não aparece também um potencial correspondente às *forças de Coriolis*.

esses estados, na Eq.(336), é que eles possuem energia negativa. Portanto, estudaremos as soluções do problema de autovalores dado pela Eq.(336), com $E < 0$, e, portanto, $E = -|E|$.

É conveniente introduzir variáveis adimensionais. Substituiremos r por

$$\rho = \frac{\sqrt{8m|E|}}{\hbar}\, r \tag{337}$$

e a energia , ou, antes, o seu inverso, por

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{2|E|}}\, \frac{Ze^2}{\hbar} \tag{338}$$

Deixamos ao leitor a tarefa de verificar que, efetivamente, ρ e λ são quantidades adimensionais. Verifica-se facilmente que

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \frac{8m|E|}{\hbar^2}\frac{d^2u}{d\rho^2}$$

e que a Eq.(336) pode ser reescrita como

$$-\frac{d^2u}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}u - \frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{2|E|}}u = -\frac{1}{4}u \tag{339}$$

ou, finalmente,

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}u + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4}\right]u = 0 \tag{340}$$

Resolver este problema de autovalores consiste em determinar os pares (u, λ) submetidos à condição de que

$$\lim_{r\to\infty}\, u(r) = 0$$

que corresponde ao fato de que o átomo tem dimensões finitas.

Para resolver este problema utilizaremos uma técnica devida a Sommerfeld. Em primeiro lugar, estudaremos que tipos de comportamento assintótico, para ρ grande, as soluções de Eq.(340) podem ter. Note-se que a equação

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} - \frac{1}{4}u = 0 \tag{341}$$

coincide com a Eq.(340) para grandes valores de ρ. Podemos, portanto, afirmar que as soluções de Eq.(341) devem coincidir com o limite, para grandes ρ, das soluções da Eq.(340).

18.1 Determinando o comportamento assintótico

Considere a equação

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} - \frac{1}{4}u = 0 \tag{342}$$

e vamos multiplicar cada um de seus termos por $\frac{du}{d\rho}$, obtendo

$$\frac{du}{d\rho}\frac{d^2u}{d\rho^2} = \frac{1}{4}u\frac{du}{d\rho}$$

O leitor verificará facilmente que esta equação é a mesma que

$$\frac{d}{d\rho}\left(\frac{du}{d\rho}\right)^2 = \frac{1}{4}\frac{d}{d\rho}u^2 \tag{343}$$

ou

$$\frac{d}{d\rho}\left\{\left(\frac{du}{d\rho}\right)^2 - \frac{u^2}{4}\right\} = 0 \tag{344}$$

Portanto,

$$\left(\frac{du}{d\rho}\right)^2 - \frac{u^2}{4} = K$$

onde K é uma constante. Mas tanto u quanto as suas derivadas tendem a zero no infinito. Logo, a constante K deve ser nula, pois, calculada no infinito é nula, e tem o mesmo valor em todos os pontos. Conseqüentemente,

$$\left(\frac{du}{d\rho}\right)^2 = \frac{u^2}{4} \tag{345}$$

e

$$\frac{du}{d\rho} = \pm\frac{u}{2} \tag{346}$$

As soluções dessas equações são

$$u(\rho) = \exp \pm\frac{\rho}{2} \tag{347}$$

das quais a que satisfaz os requisitos físicos de se anular no infinito é

$$u(\rho) = \exp -\frac{\rho}{2} \tag{348}$$

Este é, então, o comportamento assintótico que as soluções da Eq.(340) devem ter.

18.2 As soluções da equação radial

Vamos então procurar soluções da Eq.(340) da forma

$$u(\rho) = F(\rho) \exp -\frac{\rho}{2} \ , \tag{349}$$

$F(\rho)$ sendo um polinômio em ρ. A razão de ser um polinômio é que o comportamento assintótico de (349) deve ainda ser dado pelo termo exponencial, o que é garantido se $F(\rho)$ for um polinômio. Uma análise mais fina mostraria que, se se admitisse que $F(\rho)$ fosse uma série infinita, sua soma seria essencialmente uma exponencial em ρ, alterando o comportamento assintótico.[20]

Seja $F(\rho)$ uma expressão da forma

$$F(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \rho^k \ , \tag{350}$$

onde a potência mais baixa é a primeira para assegurar que

$$F(0) = 0 \ .$$

Derivando termo a termo, temos

$$\begin{aligned} \frac{dF}{d\rho} &= \sum_{k=1}^{\infty} k A_k \rho^{k-1} \\ \frac{d^2F}{d\rho^2} &= \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) A_k \rho^{k-2} \end{aligned}$$

Inserindo estas expressões na Eq.(350), temos

$$\sum_{k=1}^{\infty} \left\{ k(k-1) A_k \rho^{k-2} - k A_k \rho^{k-1} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] A_k \rho^k \right\} = 0 \tag{351}$$

O coeficiente da potência k de ρ é dado por

$$(k+2)(k+1) A_{k+2} - (k+1) A_{k+1} + \lambda A_{k+1} - l(l+1) A_{k+2} = 0 \tag{352}$$

para que a equação diferencial seja satisfeita termo a termo. Diminuindo o valorde k de uma unidade, temos uma relação mais conveniente:

$$A_{k+1} \left[(k+1)k - l(l+1) \right] = (k - \lambda) A_k \tag{353}$$

[20] Ver, por exemplo, **Dicke, Wittke**,*Introduction to Quantum Mechanics*, página 161.

ou, equivalentemente,

$$\frac{A_{k+1}}{A_k} = \frac{k-\lambda}{(k+1)k - l(l+1)} \;\; para \;\; k \geq 2 \tag{354}$$

Para os índices mais baixos temos as equações

$$A_1 l(l+1) = 0 \tag{355}$$

$$\left[2 - l(l+1)\right] A_2 + (\lambda - 1) A_1 = 0 \tag{356}$$

A equação (354) é muito importante. Dela vemos que, para que a série se interrompa em algum ponto, tornando-se um polinômio, devemos ter que $\lambda = k$. Ora, os k são inteiros, logo, a condição para que a série se interrompa é que exista um inteiro n tal que

$$\lambda = n \tag{357}$$

Como

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{2|E|}}\,\frac{Ze^2}{\hbar} = n$$

temos

$$|E| = \frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2}\,\frac{1}{n^2} \tag{358}$$

ou, eqüivalentemente,

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2}\,\frac{1}{n^2} \;\; , \tag{359}$$

que é a fórmula de Bohr! Voltando ao cálculo das autofunções, além da condição $\lambda = n$, devemos ter que $\lambda \neq l$, de outra forma, na equação (354), o denominador se anularia ao mesmo tempo que o numerador, não garantindo o anulamento do coeficiente A_{k+1}. Portanto devemos ter $l \neq n$.

Vamos construir as primeiras soluções. Tomemos $\lambda = n = 1$ A este valor corresponde a energia

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2}$$

que é a energia do <u>estado fundamental</u> do átomo de hidrogênio (o de energia mais baixa). Para este valor de λ podemos ter $l = 0$, mas não $l = 1$. Então, das equações

$$\begin{aligned} A_1 l(l+1) &= 0 \\ \left[2 - l(l+1)\right] A_2 &= (\lambda - 1) A_1 \end{aligned}$$

temos Que A_1 é indeterminado, e $A_2 = 0$, assim como os coeficientes de índice mais alto. Temos então, para a solução,

$$F(\rho) = A_1\rho \tag{360}$$

e

$$R(\rho) = A_1 \exp -\frac{\rho}{2} \tag{361}$$

Em termos de r, usando

$$\rho = \frac{\sqrt{8m|E|}}{\hbar}\, r$$

e introduzindo

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad ,$$

denominado *raio de Bohr*, obtemos, após cálculos simples,

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

Para o estado fundamental, temos, então,

$$R_1(r) = A_1 \exp -\frac{Zr}{a_0} \tag{362}$$

que é também a função completa, pois Y_{00} é constante.

Para $\lambda = n = 2$ temos as possibilidades $l = 0$ e $l = 1$. Para o primeiro caso, temos, novamente, A_1 indeterminado. Para A_2, usamos a equação (353), que dá

$$A_2 = \frac{1-2}{1.2}A_1$$

ou seja,

$$A_2 = -\frac{1}{2}A_1$$

A solução então é

$$F(\rho) = A_1\left(\rho - \frac{\rho^2}{2}\right) \tag{363}$$

e

$$R(\rho) = A_1\left(1 - \frac{\rho}{2}\right)\exp -\frac{\rho}{2} \tag{364}$$

Expressando em termos de r, obtemos

$$\psi_{200} = A_1\left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right)\exp -\frac{Zr}{2a_0} \tag{365}$$

onde usamos a notação tradicional para os autoestados do átomo de hidrogênio: $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$. O leitor, neste ponto, deveria ser capaz de mostrar que

$$\psi_{20m} = A_2 \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) Y_{0\,0}(\theta,\phi) \tag{366}$$

No segundo caso, $l = 1$,vemos, da Eq.(355), que

$$A_1 = 0$$

enquanto A_2 é indeterminado. $A_3 = 0$, assim como os índices mais altos. Logo,

$$F(\rho) = A_2\rho^2$$

A expressão em termos de r vem a ser

$$R_{21}(r) = K\frac{1}{\sqrt{3}}\,\frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \tag{367}$$

Como vimos, a função radial fica definida quando se dão os valores de n e l. Por isso ela é denotada por $R_{nl}(r)$. Para o caso de $l = 1$ a dependência angular não é trivial, pois temos

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = KR_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{368}$$

que, nesse caso dá

$$\psi_{21m}(r,\theta,\phi) = K\frac{1}{\sqrt{3}}\,\frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)Y_{1m}(\theta,\phi) \tag{369}$$

com m podendo tomar os valores 1, 0, e -1.

Note que a energia fica totalmente determinada por n. Então, exceto pelo estado fundamental, a cada nível de energia correspondem mais de um estado do sistema. O espectro é dito degenerado (no bom sentido!). Considere, por exemplo, o nível de energia com $n = 2$. Podemos ter $l = 0$, que dá um único estado, ou $l = 1$, que admite 3 valores de m. No total, então, há 4 estados neste nível de energia . Diz-se que o grau de degenerescência é 4. É fácil provar que o grau de degenerescência do nível n é n^2. O numero quântico n é denominado *número quântico principal*.

A seguir apresentamos uma lista das partes radiais de algumas funções de onda do átomo de hidrogênio.

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) \quad (370)$$

$$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2\left(1-\frac{1}{2}\frac{Zr}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{Zr}{a_0}\right) \quad (371)$$

$$R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{Zr}{a_0}\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{Zr}{a_0}\right) \quad (372)$$

$$R_{30}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2\left[1-\frac{2}{3}\frac{Zr}{a_0}+\frac{2}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right]\exp\left(-\frac{1}{3}\frac{Zr}{a_0}\right) \quad (373)$$

$$R_{31}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{4\sqrt{2}}{3}\frac{Zr}{a_0}\left(1-\frac{1}{6}\frac{Zr}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{1}{3}\frac{Zr}{a_0}\right) \quad (374)$$

$$R_{32}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\exp\left(-\frac{1}{3}\frac{Zr}{a_0}\right) \quad (375)$$

18.3 Algumas propriedades do átomo de hidrogênio

Até agora escrevemos as funções de onda assim:

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = KR_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

Como determinar a constante K? Uma vez que os harmônicos esféricos são normalizados por conta própria, pois

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 = 1$$

devemos ter

$$\int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2 = |K|^2 \int_0^{\infty} r^2 dr |R_{nl}(r)|^2 = 1 \quad (376)$$

Exemplo: para o estado ψ_{100},

$$|K|^2 \int_0^{\infty} dr r^2 \exp -\frac{2Zr}{a_0} = 1$$

Usando

$$\int_0^{\infty} dr r^2 \exp -\frac{2Zr}{a_0} = \frac{a_0^3}{4Z^3}$$

obtemos

$$R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2\exp -\frac{Zr}{a_0}$$

confirmando o valor da tabela.

De posse da expressão detalhada da função de onda, podemos fazer perguntas interessantes. Qual é a probabilidade de o elétron estar, no estado fundamental do átomo de hidrogênio, entre r e $r + dr$? Ela é dada por

$$P(r)dr = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 4 \, \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^2 dr \tag{377}$$

Para que valor de r a probabilidade é máxima (para idênticos dr)? No ponto de máximo, teremos

$$\frac{dP(r)}{dr} = 2r \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) - r^2 \frac{2Z}{a_0} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) = 0$$

ou

$$1 - \frac{rZ}{a_0} = 0 \ .$$

Logo, para o átomo de hidrogênio ($Z = 1$), temos que a probabilidade máxima é para $r = a_0$, o raio de Bohr![21]

Vamos calcular agora a velocidade média do elétron no estado fundamental.

$$\langle \frac{\hat{p}_x}{m} \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} r^2 dr \psi_{100}(r,\theta,\phi) \frac{\hat{p}_x}{m} \psi_{100}(r,\theta,\phi) \tag{378}$$

Usando $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ e $Y_{00}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, obtemos

$$\langle \frac{\hat{p}_x}{m} \rangle = \frac{8i\hbar}{4\pi m} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^4 \int_0^{\infty} dr r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \int_0^{2\pi} d\phi \cos\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin^2\theta \tag{379}$$

onde usamos $x = r \sin\theta \cos\phi$. Como

$$\int_0^{2\pi} d\phi \cos\phi = 0$$

temos que o valor médio da componente x da velocidade do elétron no estado fundamental é 0. Como o estado é esfericamente simétrico, o mesmo resultado deve valer para as outras componentes. Logo,

$$\langle \frac{\vec{\hat{p}}}{m} \rangle = 0$$

[21] Exercício: no modêlo pré-quântico de Bohr, das órbitas de momento angular $L = n\hbar$, determine o raio da menor órbita estacionária. Você deverá encontrar a_0, o raio de Bohr.

Isto posto, podemos dizer que e elétron está em repouso, no estado fundamental? Certamente não! Em qualquer modêlo clássico com órbita circular (qualquer órbita fechada, de fato) o elétron está em movimento e sua velocidade média é zero. Para obter mais informações sobre o que o elétron faz no estado fundamental do átomo de hidrogênio, vamos calcular sua energia cinética média. Ela é dada por:

$$\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int dq \psi_{100}(q) \vec{\nabla}^2 \psi_{100}(q) = \tag{380}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty dr r^2 R_{10}(r) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{00}(\theta,\phi) \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{\vec{l}}^2}{r^2} \right) R_{10}(r) \tag{381}$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty dr R_{10}(r) \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{10}}{dr} \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^4 \int_0^\infty dr \exp\left(-\frac{Zr}{a_0} \right) \left(2r \exp\left(-\frac{Zr}{a_0} \right) - \frac{Z}{a_0} r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0} \right) \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^4 \left\{ 2 \int_0^\infty dr r \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0} \right) - \frac{Z}{a_0} \int_0^\infty dr r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0} \right) \right\} \end{aligned}$$

Usando as integrais

$$\int_0^\infty dr r^2 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0} \right) = \frac{a_0^3}{4Z^3}$$

e

$$\int_0^\infty dr r \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0} \right) = \frac{a_0^2}{4Z^2}$$

obtemos o resultado, para $Z = 1$,

$$\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \tag{382}$$

Logo, o elétron não está parado. E nem poderia: se tivesse momento perfeitamente definido (no caso, nulo), sua posição teria de ser totalmente indefinida, pelo princípio da incerteza. Como a incerteza na posição é da ordem de a_0 e, da Eq.(382), vemos que a incerteza no momento é da ordem de $\frac{\hbar}{a_0}$, vemos que o produto das incerteza é da ordem de $\hbar$. Ou seja, o elétron tem o mínimo movimento exigido pelo princípio de incerteza. Está tão parado quanto é possível!

18.4 Exercícios

1. Os estados estacionários do átomo de Hidrogênio são denotados por $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$. A seguinte superposição:

$$\psi(r,\theta,\phi) = a_1\psi_{n_1l_1m_1}(r,\theta,\phi) + a_2\psi_{n_2l_2,m_2}(r,\theta,\phi)$$

com $n_1 \neq n_2$, $l_1 \neq l_2$, $m_1 \neq m_2$, é um estado do Hidrogênio, que não é um estado estacionário, e não é autofunção nem de $\hat{\vec{l}}^2$ nem de $\hat{l}_z$. Dentro deste estilo, construa

(a) Um estado do Hidrogênio que seja autofunção simultanea de $\hat{H}$ e $\hat{\vec{l}}^2$, mas não de $\hat{l}_z$.
(b) Um estado do Hidrogênio que seja autofunção simultânea de $\hat{H}$ e $\hat{l}_z$, mas não de $\hat{\vec{l}}^2$.

2. Uma partícula livre executa movimento unidimensional ao longo do eixo x, e sua função de onda em $t = 0$ é

$$\Psi(x,0) = Ae^{-ax^2}e^{ilx}$$

onde l é uma constante real. Determine $\Psi(x,t)$.

3.(a) Um sistema físico é descrito por um hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \hat{O}^2$$

onde $\hat{O}$ é hermiteano. Mostre que $\hat{\vec{p}}$ é hermiteano, e que se um operador é hermiteano, seu quadrado também é. Finalmente, mostre que os autovalores da energia do sistema são positivos ou nulos.
(b) É possível um operador ser ao mesmo tempo unitário e hermiteano? Exemplo!
(c) Demonstre que $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$.
(d) Demonstre que, se $\hat{A}$ e $\hat{B}$ são hermiteanos, $\frac{1}{i}[\hat{A},\hat{B}]$ também é.
(e) Sejam $\frac{d\hat{O}}{dt}$ e $\frac{d\hat{B}}{dt}$ nulos. Mostre que $\frac{d}{dt}[\hat{O},\hat{B}] = \hat{0}$, onde $\hat{0}$, o operador "zero", é tal que, qualquer que seja a função de onda $\psi(\vec{r})$,

$$\hat{0}\psi = 0$$

Sugestão: identidade de Jacobi.

4.(a) Determine $\langle r \rangle$ e $\langle r^2 \rangle$ para o elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio. Expresse suas respostas em termos do raio de Bohr a_0. Determine também a_0, que é o raio da "órbita de Bohr" do estado de mais baixa energia , no modelo de Bohr.
(b)Determine $\langle x \rangle$ e $\langle x^2 \rangle$ no estado fundamental sem calcular mais integrais, usando o resultado anterior e as simetrias do estado fundamental.
(c) Determine $\langle x^2 \rangle$ no estado $(n, l, m) = (2, 1, 1)$. Note que este estado *não* é simétrico em x, y, z.

5. Qual é a probabilidade P de que um elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio seja encontrado *dentro do núcleo*?
(a)Primeiro calcule a resposta *exata*. Denote o raio do núcleo por b.
(b) Expanda o seu resultado como uma série de potências no número pequeno $\epsilon = \frac{2b}{a_0}$, e mostre que o termo de ordem mais baixa é cúbico: $P \approx (4/3)(b/a_0)^3$. Este termo deveria já ser uma boa aproximação, pois $b \ll a_0$.
(c) Alternativamente, poderíamos pensar que a função de onda do elétron é essencialmente constante sobre o pequeno volume do núcleo, de modo que $P \approx (4/3)\pi b^3 |\psi(0)|^2$. Verifique que o resultado é efetivamente bom.
(d) Use $b \approx 10^{-13}$cm e $a_0 \approx 0.5 \times 10^{-8}$cm para uma estimativa numérica de P. *Grosso modo*, isto representa a fração do tempo em que o elétron se encontra dentro do núcleo.

6. Estime, a partir do princípio de incerteza, quanto tempo um lápis pode ficar em equilíbrio vertical sobre a sua ponta.

7. Uma bola perfeitamente elástica, localizada entre duas paredes paralelas, move-se perpendicularmente a elas, sendo refletida de uma para outra. Perfeitamente elástica quer dizer que a energia cinética não se altera.. Usando a mecânica clássica, calcule a variação da energia da bola se as paredes passam a se aproximar, lenta e uniformemente, uma da outra. Mostre que esta variação de energia é exatamente o que se obtém na mecânica quântica se o número quântico principal n da bola permanece constante.

19 A notação de Dirac

Neste nosso tratamento elementar de mecânica quântica, consideraremos o simbolismo introduzido por Dirac, que tem um significado matemático não-trivial, como uma notação. Para fazer total justiça ao método, o leitor faria bem em consultar a obra original de Dirac [1] . Para uma apresentação mais adaptada à linguagem matemática contemporânea, veja [2].

Um vetor do espaço dos estados é descrito por um símbolo $|\ \rangle$, que se pronuncia *ket* . Um elemento do dual desse espaço é denotado por $\langle\ |$, e denominado *bra*. O produto escalar dos estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ é denotado por $\langle b|a\rangle$, e se trata de um *bra(c)ket* , justificando os nomes.

Seja $\hat{O}$ um operador. Denotaremos por $|o\rangle$ seus autoestados, de modo que

$$\hat{O}|o\rangle = o|o\rangle$$

onde os números o são os autovalores .
Os autoestados do operador de posição

$$\hat{\vec{x}} = \hat{x}\vec{i} + \hat{y}\vec{j} + \hat{z}\vec{k}$$

são denotados por $|\vec{x}\rangle$. O símbolo $\langle\vec{x}|o\rangle$ descreve o estado $|o\rangle$ na *representação das coordenadas*:

$$\langle\vec{x}|o\rangle = \psi_o(\vec{x})$$

Alguns exemplos:

O hamiltoniano $\hat{H}$ tem seus autoestados, $|n\rangle$, e autovalores , E_n, ligados pela relação

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$$

A condição de ortonormalidade desses autoestados é escrita

$$\langle n'|n\rangle = \delta_{nn'}$$

Os autoestados comuns a $\hat{\vec{l}}^2$ e $\hat{l}_z$ são denotados por $|lm\rangle$, e as seguintes equações são satisfeitas:

$$\begin{aligned} \hat{\vec{l}}^2|lm\rangle &= l(l+1)|lm\rangle \\ \hat{l}_z|lm\rangle &= m|lm\rangle \end{aligned}$$

Seja uma base do espaço dos estados formada pelos *kets* $|n\rangle$, $|n'\rangle$, $|n''\rangle$, etc. e seja $\hat{O}$ um operador. Então, os elementos de matriz de $\hat{O}$ nessa base serão os números complexos

$$\langle n'|\hat{O}|n\rangle$$

Note-se que:

$$\begin{aligned} \langle a|b\rangle &= (\langle b|a\rangle)^* \\ \langle a|\hat{O}|b\rangle &= (\langle b|\hat{O}^+|a\rangle)^* \end{aligned}$$

Muito importante na notação de Dirac é uma classe de operadores que se escrevem assim:

$$|a\rangle\langle b|$$

e são definidos pela sua ação sobre um *kets* arbitrário $|\ \rangle$:

$$|a\rangle\langle b|(|\ \rangle) = \langle b|\ \rangle|a\rangle$$

Sejam $|n\rangle$ autoestados de um operador hermiteano. Então, a *relação de completude* se escreve

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \hat{1}$$

Quando o espectro é contínuo, por exemplo, no caso do operador de posição, a soma é substituída por uma integral:

$$\int d\vec{x}\ \ |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}| = \hat{1}$$

O principal uso dessas representações do operador $\hat{1}$ é o seguinte: seja $\langle n|n'\rangle$ um produto escalar. Então,

$$\langle n|n'\rangle = \langle n|\hat{1}|n'\rangle = \langle n|\left(\int d\vec{x}|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|\right)|n'\rangle$$

e, como $\langle\vec{x}|n\rangle = \psi_n(\vec{x})$,

$$\langle n|n'\rangle = \int d\vec{x}\psi_n^*(\vec{x})\psi_{n'}(\vec{x})$$

mostrando que efetivamente se trata do produto escalar anteriormente introduzido. Considere os operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ e o seu produto, $\hat{A}\hat{B}$. Seja $|n\rangle$ uma base. Os elementos de matriz do operador produto nessa base são

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{A}\hat{B}|n'\rangle &= \langle n|\hat{A}\left(\sum_{n''}|n''\rangle\langle n''|\right)\hat{B}|n'\rangle \\ &= \sum_{n''}\langle n|\hat{A}|n''\rangle\langle n''|\hat{B}|n'\rangle\end{aligned}$$

que exibe a expressão correta para o produto clássico de matrizes.

Seja $|n\rangle$ um estado qualquer. Sua função de onda na representação das coordenadas é, como vimos,

$$\psi_n(\vec{x}) = \langle\vec{x}|n\rangle$$

Sejam $|\vec{p}\rangle$ os autoestados do momento , e

$$\int d\vec{p}\ \ |\vec{p}\rangle\langle\vec{p}| = \hat{1}$$

sua relação de completude. Então, a função de onda de $|n\rangle$ na representação do momento é

$$\langle\vec{p}|n\rangle = \int d\vec{x}\langle\vec{p}|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|n\rangle$$

que pode ser escrita

$$\psi_n(\vec{p}) = \int d\vec{x}\ \langle \vec{p}|\vec{x}\rangle\ \psi_n(\vec{x})$$

Daqui, por comparação com um resultado anterior pode-se inferir que

$$\langle \vec{p}|\vec{x}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\vec{p}.\vec{x}\right) \tag{383}$$

Uma dedução direta deste resultado é a seguinte:

$$\begin{aligned} \langle p|\hat{p}|x\rangle &= p\langle p|x\rangle \\ &= -i\hbar\frac{d}{dx}\langle p|x\rangle \end{aligned}$$

Igualando os dois segundos membros, temos

$$-i\hbar\frac{d}{dx}\ \langle p|x\rangle = p\langle p|x\rangle$$

ou

$$\frac{d\ \langle p|x\rangle}{\langle p|x\rangle} = \frac{i}{\hbar}pdx$$

de onde segue que

$$\langle p|x\rangle = Ae^{\frac{i}{\hbar}px}$$

Para determinar A, note-se que

$$\langle p|x\rangle\langle x|p'\rangle = |A|^2 \exp\left(\frac{i}{\hbar}(p-p')x\right)$$

e, integrando em x,

$$\int dx\langle p|x\rangle\langle x|p'\rangle = |A|^2 \int dx \exp\left(\frac{i}{\hbar}(p-p')x\right)$$

Mas

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

Logo,

$$\delta(p-p') = |A|^2 2\pi\delta(\frac{p}{\hbar} - \frac{p'}{\hbar}) = |A|^2 2\pi\hbar\delta(p-p')$$

Logo,

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

e

$$\langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}px}$$

que é a versão unidimensional da Eq.(383).

20 O Spin

Para introduzir o spin vamos apresentar um tratamento mais geral do momento angular. No tratamento anterior, tínhamos obtido que os autovalores m de $\hat{l}_z$ deviam ser números inteiros, sob o argumento de que as autofunções de $\hat{l}_z$,

$$\psi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

deviam ser periódicas, de período 2π, na variável ϕ. Este argumento não é rigoroso, pois a função de onda é determinada a menos de uma fase. Retomaremos o problema agora. Descobriremos que há novas possibilidades para os valores de m e l.

Para comodidade do leitor, repetiremos aqui alguns dos resultados que obtivemos anteriormente para o momento angular.

$$\hat{l}_+\hat{l}_- = \hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 + \hat{l}_z \tag{384}$$

$$\hat{l}_-\hat{l}_+ = \hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z \tag{385}$$

Da relação $\hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2$ concluímos que existe um valor máximo para o autovalor de $\hat{l}_z$. Seja l este valor máximo, e ψ_l a autofunção comum a $\hat{\vec{l}}^2$ e $\hat{l}_z$ correspondente. Temos

$$\hat{l}_+\psi_l = 0$$

Logo,

$$\hat{l}_-\hat{l}_+\psi_l = 0$$

Usando (385),

$$\left(\hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z\right)\psi_l = 0$$

ou

$$\hat{\vec{l}}^2\psi_l = l(l+1)\psi_l$$

Conclui-se que o autovalor de $\hat{\vec{l}}^2$ para a autofunção ψ_l é $l(l+1)$, onde l é o máximo valor possível para m. Pasaremos a denotar por ψ_{lm} as autofunções comuns a $\hat{\vec{l}}^2$ e $\hat{l}_z$. Vamos determinar agora o menor valor possível para m.

Em primeiro lugar, do fato de que $[\hat{\vec{l}}^2, \hat{l}_-] = 0$, segue que

$$\hat{\vec{l}}^2\left(\hat{l}_-\psi_{lm}\right) = \hat{l}_-\left(\hat{\vec{l}}^2\psi_{lm}\right) = l(l+1)\left(\hat{l}_-\psi_{lm}\right)$$

ou seja, o autovalor de $\hat{\vec{l}}^2$ é o mesmo para todos os ψ_{lm}, com l fixo.

Seja B o mínimo valor de m. Então

$$\begin{aligned}
\hat{l}_-\psi_{lB} &= 0 \\
\hat{l}_+\hat{l}_-\psi_{lB} &= 0 \\
\left(\hat{\vec{l}}^2 - \hat{l}_z^2 + \hat{l}_z\right)\psi_{lB} = &= 0 \\
l(l+1)\psi_{lB} &= (B^2 - B)\psi_{lB} \\
l(l+1) - B^2 + B &= 0 \\
(l+B)(l-B+1) &= 0
\end{aligned}$$

Esta última tem duas soluções, $B = l + 1$, que é impossível, pois o máximo valor de m é l, e $B = -l$, que é o valor correto. Então, m está no intervalo $-l \leq m \leq l$, e seus valores sucessivos diferem de uma unidade: há, portanto, $2l + 1$ valores de m, para l dado. Em conseqüência, $2l + 1$ deve ser um número inteiro, e temos duas possibilidades:(a)l é inteiro, que é o caso que já havíamos estudado. Costuma-se chamar esses momento s angulares de *momento angular orbital*. (b) l é um ímpar dividido por dois (*semi-inteiro*, na gíria dos físicos). Este tipo de momento angular é denominado *spin*. Temos, então, spins $l = 1/2$, $l = 3/2$, etc.

Na verdade essa nomenclatura não é a usada na prática, embora seja a preferível, do ponto de vista da matemática. Chama-se spin de um sistema o momento angular desse sistema quando em repouso. Um elétron em repouso tem momento angular tal que $l = 1/2$, um *pion* em repouso tem momento angular tal que $l = 0$, e há mesons, ditos vetoriais, com momento angular em repouso tal que $l = 1$. É costume, por abuso de linguagem, dizer que essas partículas têm spin 1/2, spin 0, spin 1, etc.

20.1 Elementos de matriz

O caso mais importante do spin é aquele em que $l = 1/2$. Neste caso, m só pode ter os valores $+1/2$ e $-1/2$, e é conveniente tratar os operadores de momento angular utilizando suas representações matriciais. Para tanto, vamos determinar os elementos de matriz dos operadores $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ e $\hat{l}_z$. Temos, usando a notação de Dirac,

$$\langle lm|\hat{\vec{l}}^2|lm\rangle = l(l+1) \tag{386}$$

e, como

$$\hat{\vec{l}}^2 = \hat{l}_+\hat{l}_- + \hat{l}_z^2 - \hat{l}_z \ ,$$

$$\langle lm|\hat{\vec{l}}^2|lm\rangle = \langle lm|\hat{l}_+\hat{l}_-|lm\rangle + \langle lm|\hat{l}_z^2|lm\rangle - \langle lm|\hat{l}_z|lm\rangle$$

Como todos esses elementos de matriz contêm o mesmo valor de l, podemos omitir este índice, ou seja, podemos abreviar a notação para:

$$\langle m|\hat{l}_z|m\rangle \equiv \langle lm|\hat{l}_z|lm\rangle$$

etc.

Obviamente $\langle m|\hat{l}_z|m\rangle = m$, $\langle m|\hat{l}_z^2|m\rangle = m^2$ e $\langle m|\hat{\vec{l}}^2|m\rangle = l(l+1)$. Logo,

$$\langle m|\hat{l}_+\hat{l}_-|m\rangle = l(l+1) - m^2 + m \tag{387}$$

ou

$$\langle m|\hat{l}_+\hat{l}_-|m\rangle = (l+m)(l-m+1) \tag{388}$$

A completude dos autoestados de $\hat{l}_z$ permite escrever

$$\sum_{m'} |m'\rangle\langle m'| = \hat{1}$$

que, inserida em (388), dá

$$\sum_{m'} \langle m|\hat{l}_+|m'\rangle\langle m'|\hat{l}_-|m\rangle = (l+m)(l-m+1) \tag{389}$$

e sabemos que $\langle m|\hat{l}_+|m'\rangle$ só é diferente de zero se m' for igual a $m-1$. Logo, (389) se escreve

$$\langle m|\hat{l}_+|m-1\rangle\langle m-1|\hat{l}_-|m\rangle = (l+m)(l-m+1) \tag{390}$$

Além disso, $\hat{l}_-^+ = \hat{l}_+$ e

$$\langle m-1|\hat{l}_-|m\rangle = \Big(\langle m|\hat{l}_-^+|m-1\rangle\Big)^* = \Big(\langle m|\hat{l}_+|m-1\rangle\Big)^* \ ,$$

o que permite escrever, de (390),

$$|\langle m|\hat{l}_+|m-1\rangle|^2 = (l+m)(l-m+1) \ . \tag{391}$$

Daí tiramos que

$$\langle m|\hat{l}_+|m-1\rangle = e^{i\alpha}\sqrt{(l+m)(l-m+1)} \ . \tag{392}$$

A escolha de α está ligada à definição precisa dos harmônicos esféricos $Y_{lm}(\theta,\phi)$. Para a escolha feita anteriormente, Eq.(329), deve-se escolher $\alpha = 0$. Logo,

$$\langle m|\hat{l}_+|m-1\rangle = \sqrt{(l+m)(l-m+1)} \tag{393}$$

e, como $\langle m-1|\hat{l}_-|m\rangle = (\langle m|\hat{l}_+|m-1\rangle)^*$, temos

$$\langle m-1|\hat{l}_-|m\rangle = \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,. \tag{394}$$

Estes são os únicos elementos de matriz não-nulos, de $\hat{l}_+$ e $\hat{l}_-$. A partir deles, podemos construir os elementos de matriz de $\hat{l}_x$ e $\hat{l}_y$, pois

$$\hat{l}_x = \frac{1}{2}\left(\hat{l}_+ + \hat{l}_-\right) \tag{395}$$

$$\hat{l}_y = \frac{1}{2i}\left(\hat{l}_+ - \hat{l}_-\right) \tag{396}$$

De fato,

$$\begin{aligned}\langle m|\hat{l}_x|m-1\rangle &= \frac{1}{2}\langle m|\hat{l}_+|m-1\rangle + \frac{1}{2}\langle m|\hat{l}_-|m-1\rangle \\ &= \frac{1}{2}\langle m|\hat{l}_+|m-1\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\end{aligned} \tag{397}$$

$$\langle m|\hat{l}_x|m-1\rangle = \langle m|\hat{l}_x|m-1\rangle^* = \frac{1}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)} \tag{398}$$

Assim, os elementos de matriz de $\hat{l}_x$ que não são nulos são

$$\langle m|\hat{l}_x|m-1\rangle = \langle m-1|\hat{l}_x|m\rangle = \frac{1}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)} \tag{399}$$

Por um cálculo análogo obtêm-se os elementos de matriz não-nulos de $\hat{l}_y$:

$$\langle m|\hat{l}_y|m-1\rangle = -\langle m-1|\hat{l}_y|m\rangle = -\frac{i}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)} \tag{400}$$

Usando as expressões obtidas para os elementos de matriz, vamos construir as matrizes que representam os operadores $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$ e $\hat{l}_z$. Para este último, temos que os elementos de matriz não-nulos são:

$$\langle 1/2|\hat{l}_z|1/2\rangle = \frac{1}{2} \tag{401}$$

$$\langle -1/2|\hat{l}_z|-1/2\rangle = -\frac{1}{2} \tag{402}$$

Os valores possíveis de m sendo +1/2 e -1/2, as matrizes terão a forma genérica:

$$\begin{pmatrix} a_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} & a_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \\ a_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} & a_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \tag{403}$$

onde $a_{i,j} = \langle i|a|j\rangle$. Para $\hat{l}_z$, portanto,

$$\hat{l}_z = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\sigma_z \tag{404}$$

onde introduzimos a matriz

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{405}$$

que é uma das *matrizes de Pauli*, que serão muito utilizadas no que segue.

Verifica-se facilmente que

$$\begin{aligned} \hat{l}_y &= \begin{pmatrix} \langle 1/2|l_y|1/2\rangle & \langle 1/2|l_y|-1/2\rangle \\ \langle -1/2|l_y|1/2\rangle & \langle -1/2|l_y|-1/2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{pmatrix} && (406)\\ &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} && (407)\\ &= \frac{1}{2}\sigma_y && (408) \end{aligned}$$

onde introduzimos a matriz de Pauli σ_y,

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{409}$$

Por um cálculo análogo chega-se a

$$\hat{l}_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\sigma_z \tag{410}$$

Temos, portanto,

$$\hat{l}_i = \frac{1}{2}\sigma_i \tag{411}$$

para $i = 1, 2, 3$, sendo $(1, 2, 3) = (x, y, z)$, como de costume. As matrizes de Pauli são

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} && (412)\\ \sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} && (413)\\ \sigma_z &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} && (414) \end{aligned}$$

Representações matriciais de operadores são sempre *em relação a uma base*. Qual é a base usada nas representações matriciais acima? Para descobri-la, basta notar que a matriz que representa $\hat{l}_z$ é diagonal. Logo, a base é a dos autoestados de $\hat{l}_z$. Explicitamente, temos

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (415)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (416)$$

Desta relação vemos que os autoestados de $\hat{l}_z$ são representados pelas matrizes coluna $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, que formam uma base das matrizes coluna $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$, com a e b arbitrários. Resta especificar o produto escalar de dois estados quaisquer, em termos de suas representações matriciais. Verifica-se facilmente que o produto escalar de $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ por $\begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix}$ é dado por

$$(a^*, b^*) \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = a^* c + b^* d \quad (417)$$

De fato, em termos deste produto escalar, os elementos da base, $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ são ortonormais, o que prova a questão.

20.2 As matrizes de Pauli

As matrizes

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (418)$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (419)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (420)$$

têm propriedades especiais que facilitam o cálculo das propriedades dos estados de spin 1/2.
P1: $Tr(\sigma_x) = Tr(\sigma_y) = Tr(\sigma_z) = 0$. (Imediata).

P2: σ_x , σ_y , σ_z são hermiteanas. (Imediata)
P3: $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \vec{1}$, onde

$$\vec{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

P4:$\sigma_a\sigma_b = \delta_{ab}\vec{1} + i\epsilon_{abc}\sigma_c$, cuja demonstração é um exercício simples. Esta propriedade sintetiza a P3 e as seguintes relações:

$$\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z \quad (421)$$
$$\sigma_z\sigma_x = i\sigma_y \quad (422)$$
$$\sigma_y\sigma_z = i\sigma_x \quad (423)$$
$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x \quad (424)$$

e assim por diante.

É conveniente introduzir a notação

$$\vec{\sigma} \equiv (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$$

que descreve as σ_i como componentes de um "vetor" denotado por $\vec{\sigma}$. Usando esta convenção se escreve, por exemplo, se $\vec{a}$ for um vetor ordinário,

$$\vec{\sigma}.\vec{a} = a_x\sigma_x + a_y\sigma_y + a + z\sigma_z$$

ou seja, $\vec{\sigma}.\vec{a}$ é uma matriz 2x2. Podemos então enunciar a
P5:$(\vec{\sigma}.\vec{a})(\vec{\sigma}.\vec{b}) = \vec{a}.\vec{b} + i\vec{\sigma}.(\vec{a}\times\vec{b})$, onde o termo entre parênteses é o produto vetorial ordinário. Demonstração:

$$\sigma_l a_l \sigma_m b_m = a_l b_m \sigma_l\sigma_m = a_l b_m(\delta_{lm} + i\epsilon_{lmn}\sigma_n)$$
$$= \vec{a}.\vec{b} + i\sigma_n\epsilon_{nlm}a_l b_m = \vec{a}.\vec{b} + i\vec{\sigma}.(\vec{a}\times\vec{b})$$

Teorema: Seja A uma matriz 2x2 complexa qualquer. Então existem números λ_0, λ_x, λ_y e λ_z tais que

$$A = \lambda_0\vec{1} + \lambda_x\sigma_x + \lambda_y\sigma_y + \lambda_z\sigma_z \quad (425)$$

Estes números são únicos. Ou seja, $\vec{1}$, σ_x, σ_y e σ_z são uma base do espaço vetorial das matrizes 2x2 complexas.
A demonstração consiste em exibir esses números. Suponhamos o problema resolvido, isto é:

$$A = \lambda_0\vec{1} + \lambda_x\sigma_x + \lambda_y\sigma_y + \lambda_z\sigma_z \quad (426)$$

Tomando o traço termo a termo, temos:

$$Tr(A) = \lambda_0 Tr(\vec{1}) + \lambda_x Tr(\sigma_x) + \lambda_y Tr(\sigma_y) + \lambda_z Tr(\sigma_z) \quad (427)$$

onde usamos $Tr(\lambda A) = \lambda Tr(A)$, para qualquer número λ e qualquer matriz A, temos, levando em conta a P1,

$$Tr(A) = \lambda_0 Tr(\vec{1}) = 2\lambda_0 \tag{428}$$

ou

$$\lambda_0 = \frac{1}{2} Tr(A) \tag{429}$$

Para calcular λ_x procedemos assim: multiplicamos (426) termo a termo, à esquerda, por σ_x, obtendo:

$$\sigma_x A = \lambda_0 \sigma_x + \lambda_x \vec{1} + \lambda_y \sigma_x \sigma_y + \lambda_z \sigma_x \sigma_z \tag{430}$$

Ora, os produtos $\sigma_i \sigma_j$ com $i \neq j$, são matrizes de traço nulo. Logo, tomando, termo a termo, o traço de (430), temos

$$Tr(\sigma_x A) = \lambda_x Tr(\vec{1}) = 2\lambda_x \tag{431}$$

Ou,

$$\lambda_x = \frac{1}{2} Tr(\sigma_x A) \tag{432}$$

e, procedendo analogamente,

$$\lambda_i = \frac{1}{2} Tr \sigma_i A) \tag{433}$$

Demonstra-se facilmente, usando este mśodo, que $\vec{1}$ e as três matrizes de Pauli são linearmente independentes. Além disso, o espaço vetorial das matrizes 2x2 complexas tem dimensão 4. Logo, o conjunto considerado é uma base, e portanto os coeficientes calculados acima são únicos.

20.3 Interação Eletromagnética: Formalismo Hamiltoniano

O problema que estudaremos aqui é o seguinte: uma partícula de massa m e carga q está sob ação de um campo eletromagnético descrito por $\vec{E}$ e $\vec{B}$. Determinar o Hamiltoniano da partícula.

Não fosse pelo campo eletromagnético, o Hamiltoniano seria o de uma partícula livre,

$$H = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} \ .$$

A força que age sobre uma partícula de carga q, devida aos campos elétrico e magnético, é (força de Lorentz):

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B})$$

Em termos dos potenciais, temos,

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \\ \vec{B} &= rot \vec{A} \end{aligned}$$

Logo,

$$\vec{F} = q\{-\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c}[\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{v} \times rot\, \vec{A}]\}$$

Como é bem sabido,[22]

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + (\vec{v}.\vec{\nabla})\vec{A}\,.$$

Como $\vec{v} \times rot\,\vec{A} = \vec{\nabla}(\vec{v}.\vec{A}) - (\vec{v}.\vec{\nabla})\vec{A}$, temos

$$\begin{aligned} \vec{F} &= q\{-\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c}[\frac{d\vec{A}}{dt} - (\vec{v}.\vec{\nabla})\vec{A} - \vec{\nabla}(\vec{v}.\vec{A}) + (\vec{v}.\vec{\nabla})\vec{A}]\} \\ &= q\{-\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c}[\frac{d\vec{A}}{dt} - \vec{\nabla}(\vec{v}.\vec{A})]\} \end{aligned} \tag{434}$$

ou seja,

$$\vec{F} = q[-\vec{\nabla}(\phi - \frac{1}{c}\vec{v}.\vec{A}) - \frac{1}{c}\frac{d\vec{A}}{dt}]\,. \tag{435}$$

Seja $U = q(\phi - \frac{1}{c}\vec{v}.\vec{A})$. Vamos mostrar que a lagrangeana

$$L = T - U = T - q\phi + \frac{q}{c}\vec{v}.\vec{A} \tag{436}$$

descreve o movimento de uma partícula sob a ação da força $\vec{F}$. Aqui, como de costume, T representa a energia cinética. De fato,

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -q\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}(\frac{q}{c}\vec{v}.\vec{A})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \equiv \frac{\partial L}{\partial v_x} = \frac{\partial T}{\partial v_x} + \frac{q}{c}A_x$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial v_x} = \frac{d}{dt}(\frac{\partial T}{\partial v_x}) + \frac{q}{c}\frac{dA_x}{dt}$$

Logo, a equação de Lagrange, $\frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial v_x} = 0$, dá

$$-q\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}(\frac{q}{c}\vec{v}.\vec{A}) = \frac{d}{dt}(\frac{\partial T}{\partial v_x}) + \frac{q}{c}\frac{dA_x}{dt}$$

[22]No caso improvável de isto não ser bem sabido por um aluno do CCM, aí vai:

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \ldots$$

ou seja,

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + (\vec{v}_x\frac{\partial}{\partial x} + \ldots)\vec{A}$$

etc.

de modo que

$$\frac{d}{dt}(\frac{\partial T}{\partial v_x}) = q\{-\vec{\nabla}(\phi - \frac{1}{c}\vec{v}.\vec{A}) - \frac{1}{c}\frac{d\vec{A}}{dt}\}_x$$

Mas

$$\frac{\partial T}{\partial v_x} = \frac{\partial}{\partial v_x}(\frac{1}{2}m\vec{v}^2) = mv_x$$

de maneira que

$$\frac{d}{dt}(\frac{\partial T}{\partial v_x}) = (m\dot{\vec{v}})_x \ .$$

Logo,

$$m\dot{\vec{v}} = q\{-\vec{\nabla}(\phi - \frac{1}{c}\vec{v}.\vec{A}) - \frac{1}{c}\frac{d\vec{A}}{dt}\} \tag{437}$$

Conclusão: $L = T - q\phi + \frac{q}{c}\vec{v}.\vec{A}$. Passemos agora à construção do hamiltoniano.

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + \frac{q}{c}\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i}(\vec{v}.\vec{A})$$

$$\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i}(\vec{v}.\vec{A}) = A_i$$

e, então,

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + \frac{q}{c}A_i$$

Precisamos agora de uma propriedade importante das funções homogêneas, o teorema de Euler (ver Apêndice):

$$\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = 2T$$

Vamos usá-lo para calcular o Hamiltoniano H:

$$\begin{aligned} H &= \sum_i \dot{q}_i(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + \frac{q}{c}A_i) - T + q\phi - \frac{q}{c}\vec{v}.\vec{A} \\ &= 2T + \frac{q}{c}\vec{v}.\vec{A} - T + q\phi - \frac{q}{c}\vec{v}.\vec{A} \end{aligned} \tag{438}$$

ou seja,

$$H = T + q\phi \tag{439}$$

Ora, $p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + \frac{q}{c}\vec{A}_i = m\vec{v} + \frac{q}{c}\vec{A}$, pois $T = \frac{m\vec{v}^2}{2}$. Logo,

$$m\vec{v} = \vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}$$

e, finalmente,

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A})^2 + q\phi \tag{440}$$

Em palavras, no Hamiltoniano livre

$$H = \frac{1}{2m}\vec{p}^2$$

substituo $\vec{p}$ por $\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}$, e adiciono $q\phi$. Esta é a chamada *substituição mínima*, ou *acoplamento mínimo*. Se o hamiltoniano for mais geral, do tipo

$$H = \frac{1}{2m}\vec{p}^2 + V(\vec{r})$$

onde $V(\vec{r})$ é a energia potencial, a mesma regra vale. Adicione-se $q\Phi$ e substitua-se $\vec{p}$ por $\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}$. Se houver várias partículas, de momento s $\vec{p}_i$, faça-se a mesma substituição para cada $\vec{p}_i$, adicionando-se termos de energia potencial $q_i\phi$ para cada partícula. Essas generalizações são fáceis de demonstrar, seguindo exatamente o padrão do caso de uma partícula livre.

20.3.1 Apêndice: O teorema de Euler

Uma função $f(x_1, x_2, ..., x_n)$ é dita homogênea de grau k se

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ..., \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, x_2, ..., x_n) \tag{441}$$

Por exemplo, $f(x, y) = xy$ é homogênea de grau 2;$f(x, y, z) = x^2y + 3z^2x + 5xyz$ é homogênea de grau 3.

O teorema de Euler diz que, se f é uma função homogênea de grau k, então

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = kf \tag{442}$$

A demonstração é muito simples. Derive a Eq. 441 em relação a λ, e depois tome $\lambda = 1$.

20.4 Acoplamento do spin com o campo magnético

Seja

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \tag{443}$$

o hamiltoniano de uma partícula de spin 1/2 e carga e. Note-se que

$$(\vec{\sigma}.\vec{p})(\vec{\sigma}.\vec{p}) = \vec{p}.\vec{p} + i\vec{\sigma}.(\vec{p} \times \vec{p}) = \vec{p}.\vec{p} \tag{444}$$

de maneira que o hamiltoniano acima pode também ser escrito

$$\hat{H} = \frac{(\vec{\sigma}.\vec{p})(\vec{\sigma}.\vec{p})}{2m} + V(\vec{r}) \tag{445}$$

O acoplamento mínimo, estudado no parágrafo anterior, consiste na substituição de $\vec{p}$ por $\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$, onde $\vec{A}$ é o potencial vetor do campo eletromagnético que age sobre a pertícula. Ora, se se realiza essa substituição em (443) ou em (445), obtêm-se resultados diferentes. Verifica-se que os resultados corretos são obtidos usando-se o hamiltoniano em (445). Fica claro neste ponto, então, que o acoplamento do spin com o campo eletromagnético que vamos introduzir tem um caráter empírico. É só quando se utiliza a equação de Dirac para descrever o spin do elétron que se obtém, diretamente da teoria e sem a necessidade de fazer escolhas, um acoplamento definido (que corresponde àquele que, aqui, foi escolhido por razões empíricas).

Devemos, então, descrever as interações eletromagnéticas da partícula usando o hamiltoniano

$$\hat{H}_{em} = \frac{1}{2m}\left\{\left[\vec{\sigma}.\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\right]\left[\vec{\sigma}.\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\right]\right\} + V(\vec{r}) + e\phi \tag{446}$$

Como estamos interessados no campo magnético, vamos ignorar o último termo. Consideremos o termo $\left[\vec{\sigma}.\left(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)\right].\left[\vec{\sigma}.\left(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)\right]$. Temos

$$\begin{aligned}
&\left[\vec{\sigma}.\left(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)\right].\left[\vec{\sigma}.\left(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)\right] = \\
= \;& (\vec{\sigma}.\vec{p})(\vec{\sigma}.\vec{p}) - \frac{e}{c}(\vec{\sigma}.\vec{p})(\vec{\sigma}.\vec{A}) - \frac{e}{c}(\vec{\sigma}.\vec{A})(\vec{\sigma}.\vec{p}) + \\
+ \;& \frac{e^2}{c^2}(\vec{\sigma}.\vec{A})(\vec{\sigma}.\vec{A}) = \\
= \;& \vec{p}^2 - \frac{e}{c}\left(\vec{p}.\vec{A} + i\vec{\sigma}.(\vec{p}\times\vec{A})\right) - \frac{e}{c}\left((\vec{A}.\vec{p}) + i\vec{\sigma}.(\vec{A}\times\vec{p})\right) + \\
+ \;& \frac{e^2}{c^2}\vec{A}.\vec{A} \qquad (447)
\end{aligned}$$

Mas,

$$\begin{aligned}
\left[(\vec{p}.\vec{A}) + (\vec{A}.\vec{p})\right]\psi &= -i\hbar\vec{\nabla}.(\vec{A}\psi) - i\hbar\vec{A}.\vec{\nabla}\psi \\
&= -i\hbar(\vec{\nabla}.\vec{A})\psi - i\hbar\vec{A}.\vec{\nabla}\psi - i\hbar\vec{A}.\vec{\nabla}\psi \qquad (448)
\end{aligned}$$

Escolhendo o gauge em que $\vec{\nabla}.\vec{A} = 0$, temos

$$\left[(\vec{p}.\vec{A}) + (\vec{A}.\vec{p})\right]\psi = -2i\hbar\vec{A}.\vec{\nabla}\psi \qquad (449)$$

ou,

$$\left[(\vec{p}.\vec{A}) + (\vec{A}.\vec{p})\right] = 2\vec{A}.\vec{p} \qquad (450)$$

Temos ainda

$$\begin{aligned}
\vec{\sigma}.\left[\vec{p}\times\vec{A} + \vec{A}\times\vec{p}\right]\psi &= \\
&= \vec{\sigma}.\left[-i\hbar\vec{\nabla}\times(\vec{A}\psi) + \vec{A}\times(-i\hbar\vec{\nabla}\psi)\right] \\
&= \vec{\sigma}.\left[-i\hbar\left((rot\vec{A})\psi - \vec{A}\times\vec{\nabla}\psi\right) - i\hbar\vec{A}\times\vec{\nabla}\psi\right] \\
&= -i\hbar\vec{\sigma}.\left[\vec{B}\psi\right] \\
&= -i\hbar\vec{\sigma}.\vec{B}\psi \qquad (451)
\end{aligned}$$

Reunindo tudo, temos

$$\left[\vec{\sigma}.\left(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)\right]\left[\vec{\sigma}.\left(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)\right] = \vec{p}^2 - 2\frac{e}{c}\vec{A}.\vec{p} - \frac{e\hbar}{c}\vec{\sigma}.\vec{B} + \frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2 \qquad (452)$$

O hamiltoniano $\hat{H}_{em}$ é obtido dividindo isso por $2m$:

$$\hat{H}_{em} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e}{mc}\vec{A}.\vec{p} - \frac{\hbar e}{2mc}\vec{\sigma}.\vec{B} \qquad (453)$$

Para o caso de um campo uniforme, temos

$$\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) \tag{454}$$

como o leitor verificará facilmente. Resulta então que

$$\hat{H}_{em} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc}\vec{B}.(\vec{r} \times \vec{p}) - \frac{\hbar e}{2mc}\vec{\sigma}.\vec{B} \tag{455}$$

Finalmente, usando $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ e $\vec{s} = \hbar\frac{\vec{\sigma}}{2}$, temos

$$\hat{H}_{em} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc}\vec{L}.\vec{B} - \frac{e}{mc}\vec{s}.\vec{B} \tag{456}$$

Há ainda, é claro, o termo $\frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2$, que omitimos porque, no tratamento perturbativo, representa uma correção de ordem superior às que usualmente se calcula.

21 As desigualdades de Heisenberg

Nesta seção vamos apresentar um tratamento formal do princípio da incerteza, e deduzir as famosas desigualdades de Heisenberg. A mais famosa delas é:

$$\Delta p_i \Delta q_j \geq \hbar\delta_{ij} \tag{457}$$

Em todo espaço dotado de um produto escalar, vale a desigualdade de Cauchy-Schwartz, que diz que

$$|(\psi, \phi)|^2 \leq |\psi|^2|\phi|^2 \tag{458}$$

ou, mais explicitamente,

$$\left(\int dq\psi^*(q)\phi(q)\right)^2 \leq \int dq\psi^*(q)\psi(q)\int dq'\phi^*(q')\phi(q') \tag{459}$$

Seja $\hat{O}$ um operador hermiteano, e ψ um estado do sistema. Considere o operador

$$\hat{O} - \langle\hat{O}\rangle\hat{1}$$

onde

$$\langle\hat{O}\rangle = (\psi, \hat{O}\psi) = \int dq\psi^*(q)\hat{O}\psi(q)$$

Chama-se desvio padrão de $\hat{O}$ no estado ψ o número

$$(\Delta O)^2 = \langle(\hat{O} - \langle\hat{O}\rangle)^2\rangle \tag{460}$$

Entre os físicos, ΔO é denominada incerteza de $\hat{O}$ no estado ψ. Sejam $\hat{A}$ e $\hat{B}$ operadores hermiteanos, e

$$\psi_A = (\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)\psi \quad (461)$$
$$\psi_B = (\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle)\psi \quad (462)$$

dois estados.

É imediato verificar que

$$(\Delta A)^2 = (\psi_A, \psi_A) \quad (463)$$
$$(\Delta B)^2 = (\psi_B, \psi_B) \quad (464)$$

Pela desigualdade de Cauchy-Schwartz, temos

$$\|\psi_A\|^2\|\psi_B\|^2 \geq |(\psi_A, \psi_B)|^2 \quad (465)$$

Por outro lado, para qualquer complexo z, temos

$$|z|^2 = (\Im(z))^2 + (\Re(z))^2 \geq (\Im(z))^2 = \left(\frac{1}{2i}(z - z^*)\right)^2$$

Logo,

$$|(\psi_A, \psi_B)|^2 \geq \left(\frac{1}{2i}\left[(\psi_A, \psi_B) - (\psi_B, \psi_A)\right]\right)^2$$

Ora,

$$(\psi_A, \psi_B) = \Big((\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)\psi, (\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle)\psi\Big)$$
$$= (\psi, \hat{A}\hat{B}\psi) - \langle\hat{B}\rangle(\psi, \hat{A}\psi) - \hat{A}(\psi, \hat{B}\psi) + \langle\hat{A}\rangle\langle\hat{B}\rangle$$

Segue imediatamente que

$$(\psi_A, \psi_B) - (\psi_B, \psi_A) = \Big(\psi, [\hat{A}, \hat{B}]\psi\Big) \quad (466)$$

e, da Eq.(465), que

$$\|\psi_A\|^2\|\psi_B\|^2 \geq \left(\frac{1}{2i}\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle\right)^2 \quad (467)$$

ou, em notação mais familiar,

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \left(\frac{1}{2i}\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle\right)^2 \quad (468)$$

que são as relações de incerteza de Heisenberg.
Exemplo: seja $\hat{A} = \hat{p}_x$, e $\hat{B} = \hat{x}$. Então,

$$(\Delta p_x)^2(\Delta x)^2 \geq \left(\frac{1}{2i}\langle -i\hbar\rangle\right)^2$$

$$(\Delta p_x)^2(\Delta x)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

e, finalmente,

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Exercício: determine Δp_x e Δx para o estado fundamental do átomo de hidrogênio. Mostre que:
(a) $\Delta p_x = \frac{\hbar}{\sqrt{3}a_0}$.
(b)$\Delta x = \sqrt{2}a_0$.
(c) $\Delta p_x \Delta x = \frac{2}{3}\hbar$
(d) Conclua que o movimento do elétron é $\approx$ o mínimo possível compatível com as relações de incerteza.

21.1 A relação de incerteza energia x tempo

A relação de incerteza energia -tempo é de natureza fundamentalmente diferente daquela da relação de incerteza posição-momento . Enquanto esta última é conseqüência do fato de que os operadores $\hat{\vec{p}}_x$ e $\hat{x}$ não comutam, isto não acontece no caso da energia -tempo: nem mesmo existe um operador "tempo" na mecânica quântica. O tempo que aparece na equação de Schroedinger é o tempo marcado por qualquer relógio, e pode ser determinado, em qualquer caso, com precisão arbitrária. O fato básico na obtenção da desigualdade

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \tag{469}$$

é o seguinte: devido à relação de Planck, $E = h\nu$, onde ν é uma freqüência, temos, na mecânica quântica, que **uma medida da energia é sempre uma medida de freqüência**(Bohr).

A relação de incerteza 469 deve ser interpretada assim: uma medida perfeita da energia de um sistema ($\Delta E = 0$) leva um tempo infinito ($\Delta t \geq \frac{\hbar}{\Delta E}$). A expressão 469 ensina quanto deve durar, no mínimo, o processo de medida (a duração é Δt) para que a precisão obtida seja ΔE.

Para obter 469, consideremos o processo de determinar a freqüência de uma onda. Matematicamente se sabe que a transformada de Fourier de uma onda nos dá a informação sobre quais freqüências participaram da construção da onda, por meio de superposição de ondas monocromáticas (isto é, de freqüências bem definidas).

Uma onda plana monocromática tem sua dependência temporal dada por

$e^{i\omega_0 t}$, se sua freqüência for ω_0.[23] Sua transformada de Fourier é

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega_0 t} e^{i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega-\omega_0)t} dt \ , \tag{470}$$

logo,

$$f(\omega) = 2\pi\delta(\omega - \omega_0) \ , \tag{471}$$

mostrando, como era de se esperar, que $f(\omega)$ é zero exceto para $\omega = \omega_0$.

[23] Estritamente, ω_0 é a "freqüência circular". A verdadeira freqüência, que é o inverso do período, é $\nu = \frac{\omega_0}{2\pi}$.

Na prática, porém, a medida da freqüência da onda $e^{i\omega_0 t}$ é feita observando-se essa onda durante um intervalo de tempo finito, por exemplo, do instante $\frac{-\Delta t}{2}$ até o instante $\frac{\Delta t}{2}$. Mas então a onda que **realmente** observamos é indistinguível da seguinte onda u:

$$\begin{aligned} u &= 0 \ : \ t < -\frac{\Delta t}{2} \\ &= e^{-i\omega_0 t} \ : \ t \in [-\frac{\Delta t}{2}, \frac{\Delta t}{2}] \\ &= 0 \ : \ t > \frac{\Delta t}{2} \ . \end{aligned} \tag{472}$$

A transformada de Fourier da onda (472) é:

$$f'(\omega) = \int_{\frac{-\Delta t}{2}}^{\frac{\Delta t}{2}} e^{i(\omega-\omega_0)t} dt \tag{473}$$

ou seja,

$$f'(\omega) = \frac{1}{i(\omega-\omega_0)}(e^{i(\omega-\omega_0)\frac{\Delta t}{2}} - e^{-i(\omega-\omega_0)\frac{\Delta t}{2}}) \tag{474}$$

ou

$$f'(\omega) = \frac{2}{\omega-\omega_0}\sin[(\omega-\omega_0)\frac{\Delta t}{2}]$$

e, ainda,

$$f'(\omega) = \Delta t \frac{\sin[(\omega-\omega_0)\frac{\Delta t}{2}]}{(\omega-\omega_0)\frac{\Delta t}{2}} \tag{475}$$

Esta função tem um gráfico que apresenta um pico pronunciado para $\omega = \omega_0$, onde tem o valor 1, e corta o eixo ω, ou seja, atinge o valor zero, pela primeira vez num ponto P tal que, nele, $(\omega-\omega_0)\frac{\Delta t}{2} = \pi$, ou seja,

$$\omega - \omega_0 = \frac{2\pi}{\Delta t} \ . \tag{476}$$

Este valor de $\omega - \omega_0$ pode ser definido como a metade da "largura" de $f'(\omega)$. Logo, esta largura é

$$\Delta\omega = \frac{4\pi}{\Delta t} \ , \tag{477}$$

onde Δt é a duração do processo de medida de ω. $\Delta\omega$ representa a incerteza na freqüência, ou seja, informa que as freqüências presentes na onda u estão entre $\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2}$ e $\omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}$. Temos, então,

$$\Delta\omega\Delta t = 4\pi \tag{478}$$

e, multiplicando por $\hbar$,

$$\Delta E \Delta t = 4\pi\hbar \ . \tag{479}$$

É claro que podemos, neste mesmo intervalo de tempo, ser mais descuidados e cometer erros ΔE maiores. Logo, o resultado geral é

$$\Delta E \Delta t \geq 4\pi\hbar \tag{480}$$

22 Teoria das perturbações

Quando calculamos a órbita da Terra em torno do Sol, omitimos, de nossas equações, todos os outros planetas. No entanto, a atração de Júpiter, por exemplo, causa pequenas alterações na órbita terrestre. Para fazer uma estimativa dessas pequenas correções, elaborou-se um método, na mecânica celeste, que permitia a utilização, como ponto de partida, da órbita terrestre *não perturbada*, isto é, calculada omitindo-se Júpiter, calculando-se diretamente as modificações que deviam ser introduzidas na órbita não-perturbada. O aperfeiçoamento dessa técnica levou até mesmo à descoberta de novos planetas (Netuno, por exemplo, "traído" pela perturbação que causava na órbita de Urano).

A mecânica quântica tomou emprestada à mecânica celeste essa idéia, e surgiu assim a *teoria das perturbações*, que visa, a partir da solução conhecida de certos problemas, obter uma solução aproximada de problemas que, em algum sentido, são próximos ao problema resolvido. A teoria quântica das perturbações, porém, é muito mais simples do que aquela clássica.

22.1 Perturbação de estados estacionários

Seja $\hat{H}_0$ um hamiltoniano cujo problema de autovalores já resolvemos. Conhecemos, então, as funções $\psi_n^{(0)}$ e os números $E_n^{(0)}$ tais que

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \tag{481}$$

Seja agora $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ um novo hamiltoniano, muito próximo de $\hat{H}_0$, no seguinte sentido: todos os elementos de matriz V_{nm}, em relação à base formada pelas $\psi_n^{(0)}$, são pequenos em relação aos $E_n^{(0)}$ Diz-se então que $\hat{V}$ é uma perturbação, que $\hat{H}$ é o hamiltoniano perturbado, e que $\hat{H}_0$ é o hamiltoniano não-perturbado. É intuitivo que, nessas condições, os autovalores de $\hat{H}$ sejam próximos dos de $\hat{H}_0$, o mesmo acontecendo para as autofunções. Procuraremos simplificar a determinação das quantidades associadas a $\hat{H}$ utilizando o fato de que elas são correções às quantidades associadas a $\hat{H}_0$.

O problema de autovalores de $\hat{H}$ se escreve

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}_0 + \hat{V})\psi_n = E_n\psi_n \tag{482}$$

Como o conjunto dos $\psi_n^{(0)}$ é completo, existe a expansão

$$\psi_n = \sum_m c_{nm}\psi_m^{(0)} \tag{483}$$

e a Eq.(482) pode ser escrita

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\sum_m c_{nm}\psi_m^{(0)} = E_n\sum_m c_{nm}\psi_m^{(0)} \tag{484}$$

ou

$$\sum_m c_{nm}\hat{H}_0\psi_m^{(0)} + \sum_m c_{nm}\hat{V}\psi_m^{(0)} = \sum_m c_{nm}E_n\psi_m^{(0)} \tag{485}$$

Vamos usar agora a ortonormalidade dos $\psi_m^{(0)}$. Multiplicando (483) à esquerda por $\psi_k^{(0)*}$ e integrando, temos:

$$\sum_m c_{nm}\int dq\psi_k^{(0)*}\hat{H}_0\psi_m^{(0)} + \sum_m c_{nm}\int dq\psi_k^{(0)*}\hat{V}\psi_m^{(0)} = E_n\sum_m c_{nm}\int dq\psi_k^{(0)*}\psi_m^{(0)} \tag{486}$$

Mas

$$\int dq\psi_k^{(0)*}\hat{H}_0\psi_m^{(0)} = E_k^{(0)}\delta_{km}$$

e

$$\int dq\psi_k^{(0)*}\psi_m^{(0)} = \delta_{km}$$

Logo,

$$\sum_m c_{nm}\delta_{km}E_k^{(0)} + \sum_m c_{nm}V_{km} = E_n\sum_m c_{nm}\delta_{km} \tag{487}$$

ou

$$c_{nk}E_k^{(0)} + \sum_m c_{nm}V_{km} = E_n c_{nk} \tag{488}$$

que é uma equação *exata*! Vamos agora introduzir as aproximações.

Uma condição básica para o que segue é que cada nível perturbado esteja muito próximo de um único nível não-perturbado, de sorte que ψ_n seja muito próximo de $\psi_n^{(0)}$, etc. Ou seja,

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + ... \tag{489}$$

onde os pontos denotam termos muito menores. Na expansão

$$\psi_n = \sum_m c_{nm}\psi_m^{(0)} \tag{490}$$

teremos então

$$c_{nm} = \delta_{nm} + c_{nm}^{(1)} + ... \tag{491}$$

com $c_{nm}^{(1)} \ll 1$. Ao mesmo tempo, escreveremos

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + \dots \tag{492}$$

com $\frac{E_n^{(1)}}{E_n^{(0)}} \ll 1$.
Usando (491) e (492) na Eq.(488), temos

$$\left(\delta_{nk} + c_{nk}^{(1)}\right) E_k^{(0)} + \sum_m \left(\delta_{nm}^{(0)} + c_{nm}^{(1)}\right) V_{km} = \left(E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\right) \left(\delta_{nk} + c_{nk}^{(1)}\right) \tag{493}$$

Tomemos $n \neq k$. A Eq.(493), dá:

$$c_{nk}^{(1)} E_k^{(0)} + V_{kn} = E_n^{(0)} c_{nk}^{(1)} \tag{494}$$

ou

$$c_{nk}^{(1)} = -\frac{V_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad n \neq k \tag{495}$$

Tomando $n = k$ na Eq.(493), obtemos

$$E_n^{(0)} + c_{nn}^{(1)} E_n^{(0)} + V_{nn} = E_n^{(0)} + E_n^{(0)} c_{nn}^{(1)} + E_n^{(1)} \tag{496}$$

ou

$$E_n^{(1)} = V_{nn} \tag{497}$$

O primeiro resultado importante é este: a primeira correção ao autovalor não perturbado $E_n^{(0)}$, é o valor médio do potencial perturbado, V_{nn}, na função de onda não perturbada correspondente àquele valor de n.

A construção da função de onda perturbada ainda não é possível, pois temos apenas os $c_{nk}^{(1)}$ para $n \neq k$. Falta determinar $c_{nn}^{(1)}$. Veremos agora que $c_{nn}^{(1)}$ pode ser tomado igual a zero. De fato, temos

$$\psi_n = \sum_m c_{nm} \psi_m^{(0)} = \sum_m \left(\delta_{nm} + c_{nm}^{(1)}\right) \psi_m^{(0)} \tag{498}$$

ou, usando os resultados já obtidos,

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \sum_m c_{nm}^{(1)} \psi_m^{(0)} \\ &= \psi_n^{(0)} - \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_m^{(0)} + c_{nn}^{(1)} \psi_n^{(0)} \end{aligned} \tag{499}$$

ou

$$\psi_n = \left(1 + c_{nn}^{(1)}\right)\psi_n^{(0)} - \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)} \tag{500}$$

Impondo que ψ_n seja normalizada a menos de termos de segunda ordem, temos

$$\begin{aligned}
&\int dq \psi_n^*(q)\psi_n(q) = \\
&\int dq \left\{\left(1 + c_{nn}^{(1)*}\right)\psi_n^{(0)*} - \sum_{m\neq n}\frac{V_{mn}^*}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)*}\right\}\left\{\left(1 + c_{nn}^{(1)}\right)\psi_n^{(0)} - \sum_{m\neq n}\frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)}\right\} \\
= &\int dq \psi_n^{(0)*}\psi_n^{(0)} + \int dq \left(c_{nn}^{(1)*} + c_{nn}^{(1)}\right)\psi_n^{(0)*}\psi_n^{(0)} \\
= &\ 1 + \left(c_{nn}^{(1)*} + c_{nn}^{(1)}\right) = 1
\end{aligned}$$

Logo,

$$c_{nn}^{(1)*} + c_{nn}^{(1)} = 0 \tag{501}$$

ou

$$c_{nn}(1) = i\alpha \tag{502}$$

onde α é um número real. Assim, o primeiro termo de (500) é

$$\psi_n = (1 + i\alpha)\psi_n^{(0)} + \ldots \tag{503}$$

que, nesta ordem, é indistinguível de

$$\psi_n = e^{i\alpha}\psi_n^{(0)} + \ldots \tag{504}$$

Ou seja, o termo $c_{nn}^{(1)}$ só contribui para uma mudança de fase de $\psi_n^{(0)}$, que, de qualquer forma, é definido a menos de uma fase. Logo, podemos legitimamente por $c_{nn}^{(1)} = 0$. Os resultados então são, até primeira ordem[24],

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} - \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)} \tag{505}$$

[24]O leitor arguto estará perguntando: mas eu posso mudar a fase só do $\psi_n^{(0)}$? A mudança de fase permitida não é uma mudança de fase simultânea para <u>todos</u> os estados? Não, leitor arguto. Um mesmo estado é descrito pela classe de todos os vetores de módulo 1 que diferem apenas por uma fase constant. No entanto, por curiosidade, vamos mostrar que, neste caso, a mudança de fase pode ser vista como uma mudança geral de fase. Examinemos a Eq.(505) em maior detalhe. O resultado obtido, para $c_{nn}^{(1)} = i\alpha$, é

$$\psi_n = (1 + i\alpha)\psi_n^{(0)} - \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)}$$

Mas, até primeira ordem, isto é o mesmo que

$$\psi_n = (1 + i\alpha)\left(\psi_n^{(0)} - \sum_{m\neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}\psi_m^{(0)}\right)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} \tag{506}$$

22.2 Exemplo trivial: Oscilador Harmônico com perturbação linear

Seja $\hat{H}_0 = \vec{p}^2/(2m)$ o hamiltoniano não-perturbado, e

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + 1/2(k + \Delta k)x^2$$

o hamiltoniano perturbado. Neste caso o problema de autovalores de $\hat{H}$, o hamiltoniano perturbado, pode ser resolvido exatamente, pois é essencialmente igual a $\hat{H}_0$, com um diferente valor de k. De fato, seus autovalores são

$$E_n = \hbar(\omega + \Delta\omega)(n + 1/2) \tag{507}$$

com

$$\omega + \Delta\omega = \sqrt{\frac{k + \Delta k}{m}} \tag{508}$$

É feita, adicionalmente, a hipótese de que

$$\frac{\Delta k}{k} \ll 1$$

de maneira que

$$\omega + \Delta\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}\left(1 + \frac{\Delta k}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \approx \omega\left(1 + \frac{\Delta k}{2k}\right) \tag{509}$$

onde usamos o resultado de Newton (sim, Sir Isaac!):

$$(1 + x)^\alpha \approx 1 + \alpha x\ , \tag{510}$$

para $|x| \ll 1$.

Logo, podemos escrever

$$E_n = \hbar\omega\left(1 + \frac{\Delta k}{2k}\right)\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{511}$$

---

pois os termos

$$\sum_{m \neq n} i\alpha \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_m^{(0)}$$

são de segunda ordem!

e, portanto,

$$E_n = E_n^{(0)} \left(1 + \frac{\Delta k}{2k}\right) \tag{512}$$

e, finalmente, lembrando que $E_n^{(0)} = \hbar(n + 1/2)$,

$$E_n^{(1)} = E_n^{(0)} \, \frac{\Delta k}{2k} \, . \tag{513}$$

Para o estado fundamental,

$$E_0^{(1)} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\Delta k}{2k} \tag{514}$$

Vaos agora obter este mesmo resultado usando o formalismo perturbativo [25]. Na notação perturbativa, temos, para o estado fundamental de $\hat{H}_0$,

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \tag{515}$$

e

$$V = \frac{1}{2}\Delta k \; x^2 \tag{516}$$

Temos

$$V_{00} = \frac{1}{2}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \; x^2 e^{-\frac{m\omega x^2}{\hbar}} = \frac{\hbar\Delta k}{4\sqrt{mk}} \tag{517}$$

Logo,

$$E_0^{(1)} = \frac{\hbar\omega}{4k}\Delta k = \frac{\hbar\Delta k}{4\sqrt{mk}} \tag{518}$$

que coincide com (514).

22.3 Correções de segunda ordem

Voltemos à Eq.(488):

$$c_{nk} E_k^{(0)} + \sum_m V_{km} = E_n c_{nk} \tag{519}$$

e escrevamos a expansão de ψ_n nas funções de onda não-perturbadas até segunda ordem:

$$\psi_n = \sum_m \left(\delta_{nm} + c_{nm}^{(1)} + c_{nm}^{(2)}\right) \psi_m^{(0)} \tag{520}$$

[25] Sim, leitor arguto. É redundante! Mas, didaticamente, é útil, porque é simples, e é um caso em ue se pode verificar o resultado.

Analogamente, para as correções à energia , teremos:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \tag{521}$$

Usando (520) e (521) em (519), temos

$$\begin{aligned} &\left(\delta_{nk} + c_{nk}^{(1)} + c_{nk}^{(2)}\right) E_k^{(0)} + \sum_m \left(\delta_{nm} + c_{nm}^{(1)} + c_{nm}^{(2)}\right) V_{km} = \\ = \quad &\left(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}\right)\left(\delta_{nk} + c_{nk}^{(1)} + c_{nk}^{(2)}\right) \end{aligned} \tag{522}$$

Igualando os termos de ordem zero:

$$\delta_{nk} E_k^{(0)} = \delta_{nk} E_n^{(0)} \tag{523}$$

Igualando os de ordem um:

$$c_{nk}^{(1)} E_k^{(0)} + V_{kn} = c_{nk}^{(1)} E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \delta_{nk} \tag{524}$$

E os de ordem 2:

$$c_{nk}^{(2)} E_k^{(0)} + \sum_m c_{nm}^{(1)} V_{km} = c_{nk}^{(2)} E_m^{(0)} + c_{nk}^{(1)} E_n^{(1)} + \delta_{nk} E_n^{(2)} \tag{525}$$

As relações de ordem zero e um já foram exploradas. Vamos às de ordem 2. Para $n = k$, temos, lembrando que $c_{nn}^{(1)} = 0$,

$$\sum_{m \neq n} c_{nm}^{(1)} V_{nm} = E_n^{(2)} \tag{526}$$

ou

$$E_n^{(2)} = -\sum_{m \neq n} \frac{V_{mn} V_{nm}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \tag{527}$$

e, lembrando que $V_{nm} = V_{mn}^*$,

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{528}$$

23 Perturbações de um nível degenerado

Recomendamos ao leitor, neste ponto, a leitura do **Apêndice Matemático 1**, que se encontra no fim destas notas.

Vimos que o nível E_n do átomo de hidrogênio tem uma degenerescência de ordem n^2. Isto é, existem n^2 estados diferentes do átomo de hidrogênio com energia E_n (se contarmos o spin, serão $2n^2$). Quando se aplica um

campo externo ao átomo, pode acontecer de esses estados interagirem de maneira diferente com o campo, e então a degenerescência é quebrada: em lugar de um nível passaremos a ter vários, possivelmente até $2n^2$, se o campo externo for suficientemente complicado. Diz-se, então, que a degenerescência foi removida.

Não podemos aplicar cegamente os resultados obtidos até aqui pelo seguinte motivo: a correção de primeira ordem à função de onda não-perturbada que obtivemos,

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} - \sum_{m \neq n} \frac{V_{mn}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \psi_m^{(0)} \tag{529}$$

contém, no caso de níveis degenerados, situações em que $E_m^{(0)} = E_n^{(0)}$, para $n \neq m$, ou seja, na fórmula acima, apareceriam denominadores nulos.

23.1 Reobtendo as fórmulas gerais

Para obter as correções correspondentes para níveis degenerados, precisamos de uma adaptação do método anterior a esta nova situação. Para evitar um excesso de índices, vamos reobter as fórmulas básicas sob forma ligeiramente diferente.

Seja $\hat{H}$ o hamiltoniano perturbado, e vamos escrevê-lo em uma série de potências de um parâmetro pequeno, λ, desta forma[10]:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} + \lambda^2 \hat{H}^{(2)} + \dots \tag{530}$$

Note-se que, no nosso tratamento anterior, o termo $\hat{H}^{(1)}$ era denotado por $\hat{V}$, e os demais, $\hat{H}^{(2)}$, $\hat{H}^{(3)}$, etc, eram omitidos. Aqui são incluídos mais por razões estéticas do que por real utilidade. É claro que o $\hat{H}^{(0)}$ daqui é o $\hat{H}_0$ do tratamento anterior.

Seja ϕ a função de onda perturbada, que queremos calcular. Será escrita também como uma série de potências em λ:

$$\phi = \phi^{(0)} + \lambda \phi^{(1)} + \lambda^2 \phi^{(2)} + \dots \tag{531}$$

e também para a energia se escreverá

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \tag{532}$$

A equação de Schrödinger para as quantidades perturbadas é

$$(\hat{H} - E)\phi = 0 \tag{533}$$

que, pelo uso das expansões acima, se escreve

$$\left\{ \sum_n \lambda^n \left(\hat{H}^{(n)} - E^{(n)} \right) \right\} \left\{ \sum_m \lambda^m \phi^{(m)} \right\} = 0 \tag{534}$$

ou, por extenso,

$$\left\{\left(\hat{H}^{(0)}-E^{(0)}\right)+\lambda\left(\hat{H}^{(1)}-E^{(1)}\right)+\lambda^2\left(\hat{H}^{(2)}-E^{(2)}\right)+\ldots\right\}\times$$
$$\left\{\phi^{(0)}+\lambda\phi^{(1)}+\lambda^2\phi^{(2)}+\ldots\right\}=0 \tag{535}$$

Igualando a zero os coeficientes da várias potências de λ, temos

$$\left(\hat{H}^{(0)}-E^{(0)}\right)\phi^{(0)}=0 \tag{536}$$
$$\left(\hat{H}^{(0)}-E^{(0)}\right)\phi^{(1)}+\left(\hat{H}^{(1)}-E^{(1)}\right)\phi^{(0)}=0 \tag{537}$$
$$\left(\hat{H}^{(0)}-E^{(0)}\right)\phi^{(2)}+\left(\hat{H}^{(1)}-E^{(1)}\right)\phi^{(1)}+\left(\hat{H}^{(2)}-E^{(2)}\right)\phi^{(0)}=0 \tag{538}$$

e assim por diante.

Da primeira, tiramos, evidentemente, que

$$\hat{H}^{(0)}\phi^{(0)}=E^{(0)}\phi^{(0)}$$

que é a equação de autovalores do hamiltoniano não-perturbado, por hipótese já completamente resolvida. Na segunda, Eq.(537), multiplicamos à esquerda por $\phi^{(0)*}(q)$ e integramos, obtendo

$$\int dq\phi^{(0)*}(q)\left(\hat{H}^{(0)}-E^{(0)}\right)\phi^{(1)}(q)+\int dq\phi^{(0)*}(q)\left(\hat{H}^{(1)}-E^{(1)}\right)\phi^{(0)}(q)=0 \tag{539}$$

Mas, pela hermiticidade de $\hat{H}^{(0)}$, temos

$$\int dq\phi^{(0)*}(q)\left(\hat{H}^{(0)}-E^{(0)}\right)\phi^{(1)}(q)=\int dq\left[\left(\hat{H}^{(0)}-E^{(0)}\right)\phi^{(0)}(q)\right]^*\phi^{(1)}(q)=0 \tag{540}$$

Logo, de (539),

$$\int dq\phi^{(0)*}(q)\left(\hat{H}^{(1)}-E^{(1)}\right)\phi^{(0)}(q)=0$$

ou

$$E^{(1)}=\langle\hat{H}^{(1)}\rangle\ ,$$

de acordo com o resultado obtido anteriormente.

23.2 Quando o nível é degenerado...

Suponhamos que o nível $E^{(0)}$ seja g-vezes degenerado. Isto é, existem g funções $\phi_j^{(0)}$, $(j=1,\ldots,g)$ tais que

$$\hat{H}^{(0)}\phi_j^{(0)}=E^{(0)}\phi_j^{(0)} \tag{541}$$

Neste caso, qualquer combinação linear desses $\phi_j^{(0)}$ será também uma função de onda de energia $E^{(0)}$. De fato,

$$\hat{H}^{(0)} \sum_{j=1}^{g} c_j \phi_j^{(0)} = \sum_{j=1}^{g} c_j \hat{H}^{(0)} \phi_j^{(0)} = \sum_{j=1}^{g} c_j E(0) \phi_j^{(0)} = E^{(0)} \sum_{j=1}^{g} c_j \phi_j^{(0)}$$

A idéia do método é esta: procurar as combinações lineares das funções $\phi_j^{(0)}$ que sejam tais que o efeito da perturbação em primeira ordem seja pequeno. À luz da Eq.(529), isto significa que, para compensar os denominadores que se anulam, quando $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$ com $n \neq m$, devemos escolher as combinações lineares das $\phi_j^{(0)}$ que fazem o numerador correspondente também se anular[26]. Suponhamos o problema resolvido, e seja

$$\phi^{(0)} = \sum_{j=1}^{g} c_j \phi_j^{(0)} \tag{542}$$

a combinação linear procurada.

Note-se que supomos as $\phi_j^{(0)}$ normalizadas. Então a $\phi^{(0)}$ da Eq.(542) será normalizada se $\sum_j |c_j|^2 = 1$.

Considere a equação

$$\left[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right] \phi^{(1)} + \left[\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right] \phi^{(0)} = 0 \tag{543}$$

ou

$$\left[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right] \phi^{(1)} + \left[\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right] \sum_{j'=1}^{g} c_{j'} \phi_{j'}^{(0)} = 0 \tag{544}$$

Multiplicando à esquerda por $\phi_j^{(0)*}$ e integrando, obtém-se:

$$\int dq \phi_j^{(0)*}(q) \left[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right] \phi^{(1)}(q) + \int dq \phi_j^{(0)*}(q) \left[\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right] \sum_{j'} c_{j'} \phi_{j'}^{(0)} = 0 \tag{545}$$

O primeiro termo do primeiro membro é zero, usando-se a hermiticidade de $\hat{H}^{(0)}$, como na Eq.(540). Então segue que

$$\sum_{j'} \int dq \phi_j^{(0)} \hat{H}^{(1)} \phi_{j'}^{(0)} - E^{(1)} \sum_{j'} \int dq \phi_j^{(0)*}(q) \phi_{j'}^{(0)}(q) = 0 \tag{546}$$

e, introduzindo o símbolo

$$\hat{H}_{jj'}^{(1)} \equiv \int dq \phi_j^{(0)*}(q) \hat{H}^{(1)} \phi_{j'}^{(0)} \ ,$$

[26] Ou seja, as combinações lineares escolhidas devem diagonalizar a matriz de elementos V_{nm}, na notação da Eq.(529).

podemos escrever (546) como

$$\sum_{j'} c_{j'} \hat{H}^{(1)}_{jj'} - E^{(1)} c_j = 0 \quad para \;\; j = 1, \ldots, g \tag{547}$$

ou ainda,

$$\sum_{j'=1}^{g} \left(\hat{H}^{(1)}_{jj'} - E^{(1)} \delta_{jj'} \right) c_{j'} = 0 \;\; para \;\; j = 1, \ldots, g \tag{548}$$

Este é um sistema de g equações homogêneas a g incógnitas (os coeficientes c_j), cuja solução *trivial* é $c_j = 0$ para todo j. É claro que esta solução não tem nenhum interesse físico. Para que existam outras soluções, é necessário que

$$|\hat{H}^{(1)}_{jj'} - E^{(1)} \delta_{jj'}| = 0 \tag{549}$$

onde, se A_{ij} é uma matriz, $|A_{ij}|$ é o determinante da matriz.

A equação (549) é denominada, por razões históricas, *equação secular*. Vamos a um exemplo. Para $g = 2$, a matriz em questão é

$$\begin{pmatrix} \hat{H}^{(1)}_{11} - E^{(1)} & \hat{H}^{(1)}_{12} \\ \hat{H}^{(1)}_{21} & \hat{H}^{(1)}_{22} - E^{(1)} \end{pmatrix} \tag{550}$$

A equação secular então dá:

$$det \begin{pmatrix} \hat{H}^{(1)}_{11} - E^{(1)} & \hat{H}^{(1)}_{12} \\ \hat{H}^{(1)}_{21} & \hat{H}^{(1)}_{22} - E^{(1)} \end{pmatrix} = \left(\hat{H}^{(1)}_{11} - E^{(1)} \right) \left(\hat{H}^{(1)}_{22} - E^{(1)} \right) - \hat{H}^{(1)}_{21} \hat{H}^{(1)}_{12} = 0 \tag{551}$$

ou

$$E^{(1)2} - \left(\hat{H}^{(1)}_{11} + \hat{H}^{(1)}_{22} \right) E^{(1)} + \left(\hat{H}_{11} \hat{H}^{(1)}_{22} - \hat{H}^{(1)}_{12} \hat{H}^{(1)}_{21} \right) = 0 \; . \tag{552}$$

Há duas soluções,

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \frac{1}{2} \left(\hat{H}^{(1)}_{11} + \hat{H}^{(1)}_{22} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sqrt{\left(\hat{H}^{(1)}_{11} + \hat{H}^{(1)}_{22} \right)^2 - 4 \left(\hat{H}^{(1)}_{11} \hat{H}^{(1)}_{22} - \hat{H}^{(1)}_{12} \hat{H}^{(1)}_{21} \right)} \end{aligned} \tag{553}$$

$$\begin{aligned} E^{(1)\prime} &= \frac{1}{2} \left(\hat{H}^{(1)}_{11} + \hat{H}^{(1)}_{22} \right) + \\ &- \frac{1}{2} \sqrt{\left(\hat{H}^{(1)}_{11} + \hat{H}^{(1)}_{22} \right)^2 - 4 \left(\hat{H}^{(1)}_{11} \hat{H}^{(1)}_{22} - \hat{H}^{(1)}_{12} \hat{H}^{(1)}_{21} \right)} \end{aligned} \tag{554}$$

Logo, o nível de energia $E^{(0)}$ se desdobra em dois, de energia s $E^{(0)} + E^{(1)}$ e $E^{(0)} + E^{(1)\prime}$.

De uma maneira geral, se a degenerescência for de ordem g, teremos uma equação algébrica de ordem g, com g soluções para $E^{(1)}$. Se forem todas diferentes, o nível se desdobrará em g novos níveis, e a degenerescência será completamente removida.

23.3 O efeito Zeeman anômalo

Como aplicação vamos calcular a ação de uma campo magnético fraco sobre o estado fundamental do átomo de hidrogênio. Sabe-se que quando se liga um campo magnético externo, o nível $n = 1$, que corresponde ao estado fundamental, desdobra-se em um par de níveis. A interpretação física é a seguinte: devido ao spin, o elétron comporta-se como um pequeno ímã. A energia de interação de um dipolo magnético de momento de dipolo $\vec{\mu}$ com um campo magnético $\vec{B}$ é

$$E = -\vec{\mu}.\vec{B}$$

e depende, portanto, da orientação relativa dos dois. Como o spin quântico só pode ter duas orientações, correspondentes às componentes z iguais a $\hbar\frac{1}{2}$ ou $-\hbar\frac{1}{2}$, há dois valores possíveis para a energia E, que, *grosso modo*, é adicionada à energia do estado fundamental. Surgem assim os dois níveis. Este fenômeno chama-se efeito Zeeman anômalo.

Esta interpretação superficial é confirmada por uma análise mais cuidadosa, baseada no cálculo perturbativo.

Vimos na equação (456) que o termo de interação do elétron no estado fundamental do átomo de hidrogênio ($l = 0$), é

$$\hat{V} = \hat{H}_{em} = -\frac{e\hbar}{mc}\vec{s}.\vec{B} \tag{555}$$

onde $\vec{s}$ é o operador de spin, cuja representação matricial na base formada pelos estados

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{556}$$

$$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{557}$$

é, por exemplo, para a componente x, $s_x = \frac{1}{2}\sigma_x$, com

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{558}$$

Levando-se em conta o spin, o estado fundamental é degenerado, e, por isso, é preciso utilizar o formalismo desenvolvido especialmente para este caso. Como só o spin interessa neste caso, vamos denotar por $H^{em}_{ij} \equiv V_{ij}$ o elemento de matriz genérico entre autoestados da projeção z do spin. Para dar um exemplo não excessivamente trivial, tomaremos o eixo x ao longo da direção do campo magnético, suposto uniforme e constante no tempo.

O termo de interação é então dado pela matriz

$$V = -\frac{e\hbar}{2mc}\sigma_x B \tag{559}$$

cujos elementos são

$$V_{11} = -\frac{e\hbar}{2mc}\chi_+^\dagger \sigma_x \chi_+ = -\frac{e\hbar}{2mc}(1,0)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \tag{560}$$

$$V_{22} = -\frac{e\hbar}{2mc}(0,1)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \tag{561}$$

$$V_{12} = V_{21}^* = -\frac{e\hbar}{2mc}(1,0)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{e\hbar}{2mc} \tag{562}$$

Usando agora as equações (553) e (554), obtemos

$$E^{(1)} = \frac{1}{2}\sqrt{4V_{12}V_{21}} = \frac{e\hbar}{2mc} \tag{563}$$

$$E^{(1)\,\prime} = -\frac{e\hbar}{2mc} \tag{564}$$

Logo, a diferença de energia entre os dois níveis, uma vez removida a degenerescência, é

$$\Delta E = E^{(1)} - E^{(1)\,\prime} = \frac{e\hbar}{mc}B \tag{565}$$

em muito bom acordo com a experiência, para campos magnéticos fracos.

23.4 Exercícios

1. No fim desta lista há uma tabela de valores de quantidades como a carga e massa do elétron, velocidade da luz, $\hbar$, etc. Consulte-a para resolver as questões que seguem.
(a)Calcule, em ev (eletronvolts) o potencial de ionização do átomo de hidrogênio, que é a energia necessária para extrair um elétron do estado fundamental.
(b)Calcule, em ev, a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do átomo de hidrogênio.
(c) Calcule a razão entre $\frac{e\hbar}{mc}B$ e as quantidades calculadas acima, sendo B o campo magnético da Terra. Isto dará uma idéia do tamanho do efeito Zeeman anômalo (ver *Notas*) em relação a duas energia s típicas do átomo de hidrogênio.

2. Considere o poço quadrado infinito que estudamos em detalhe: duas

paredes inpenetráveis, paralelas, a uma distância a uma da outra. Calcule o efeito sobre o estado fundamental de uma mola de constante elástica muito pequena que prende a partícula à parede em $x = 0$: correção à energia e à função de onda, até primeira ordem.

3. Mesmo problema, mas, agora, o movimento da partícula no poço é afetado por uma força constante muito fraca, da esquerda para a direita.

4. Qual é a dificuldade em introduzir a "resistência do ar", isto é, uma força proporcional à velocidade, dessa forma?

5. Efeito Stark no átomo de hidrogênio: uma perturbação dada por um potencial eletrostático

$$V = eFz \ ,$$

onde F é o módulo de campo elétrico, age sobre o átomo. Calcule os novos níveis de energia com $n = 2$. Resposta:

$$\begin{array}{c} -\dfrac{me^4}{2\hbar^2}\dfrac{1}{4} \\ -\dfrac{me^4}{2\hbar^2}\dfrac{1}{4} \\ -\dfrac{me^4}{2\hbar^2}\dfrac{1}{4} + 3eFa \\ -\dfrac{me^4}{2\hbar^2}\dfrac{1}{4} - 3eFa \end{array}$$

23.4.1 Unidades e fatores de conversão

1 erg $= 6.2 \times 10^{11}$ eV
$\hbar = 1,05 \times 10^{-27}$erg.s
c $= 3 \times 10^{10}$cm/s
m_e= $9,1 \times 10^{-28}$g
Magneton de Bohr ($\frac{e\hbar}{2mc}$)=$9,3 \times 10^{-21}$erg/gauss
Campo magnético da Terra $\approx 0,3$gauss.

6.O próton não é um ponto. Uma representação aceitável para ele é como uma esfera de raio R muito menor do que o raio do átomo. Quando calculamos os estados estacionários do átomo de hidrogênio, supusemos o próton como um ponto. Seja a o raio do átomo. Para $R \leq r \leq a$, a energia potencial do elétron é a mesma, seja o próton um ponto ou uma esfera de raio R.

Mas no intervalo $0 \leq r \leq R$, a energia potencial do elétron é diferente. Calcule o efeito da extensão do próton sobre os níveis de energia do átomo de hidrogênio considerando como perturbação a diferença de energia potencial devida à extensão do próton. Mais precisamente:
(a)Mostre que o potencial perturbador é

$$V(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{-3e^2}{2r^3}\left(R^2 - \frac{r^2}{3}\right), & r < R, \\ 0, & r > R \end{array} \right\}$$

(b)Calcule a correção à energia do estado fundamental. De quantos por cento é alterada?

7. Considere um oscilador linear unidimensional de massa m e carga e. Sua energia potencial é escrita como

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

e a energia irradiada é desprezível. Um campo elétrico fraco, constante no espaço e no tempo, é aplicado na direção x. Mostre que,
(a) Em primeira ordem de perturbação, os níveis de energia não são alterados.
(b) Calcule a correção em segunda ordem para o estado fundamental.
(c) Resolva o problema exatamente, e mostre que a solução exata coincide com (b).
(d) Analise o problema clássico eqüivalente e compare as soluções exatas para o problema não-perturbado e perturbado.

8.A linha espectral de $\lambda = 1850\mathring{A}$ do mercúrio resulta da transição de um estado excitado para o estado fundamental $^1S_0$. Um campo magnético de $0,2T$ divide essa linha em três componentes com uma separação de $0,0032\mathring{A}$ entre linhas vizinhas. O que se pode dizer do estado excitado?

9. *(Dedicado a Douglas Cancherini)* **Correções relativistas aos níveis atômicos.**
A energia de uma partícula relativista livre é dada pela conhecida expressão

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4 \tag{566}$$

A parte desta energia que permanece quando $p = 0$ é dita "energia de repouso", e é dada pela famosíssima expressão

$$E = mc^2 \tag{567}$$

A diferença entre as energia s dadas por (566) e (567) é a *energia cinética* da partícula. A eq.(566) pode ser escrita

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} \tag{568}$$

e, na maioria dos casos, o termo que descreve a energia em repouso é muito maior do que o outro. Então podemos proceder assim:

$$E = \sqrt{m^2c^4\left(1 + \frac{p^2c^2}{m^2c^4}\right)} = mc^2\left(1 + \frac{p^2}{m^2c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{569}$$

que pode ser calculada aproximadamente usando a fórmula do binômio de Newton:

$$(1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2!}x^2 + \ldots \frac{\alpha(\alpha-1)\ldots(\alpha-p+1)}{p!}x^p + \ldots \tag{570}$$

Usando (570) em (569), temos

$$E = mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2} + \ldots \tag{571}$$

Subtraíndo a energia de repouso de (571), temos uma expressão para a energia cinética que já inclui algumas correções relativistas, pois a energia cinética não-relativista é dada por $\frac{p^2}{2m}$.

Calculamos os níveis de energia do átomo de hidrogênio resolvendo a equação de Schrödinger para estados estacionários com o hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \tag{572}$$

Para avaliar a importância das correções relativistas, podemos utilizar a teoria das perturbações, considerando como perturbação $\hat{V} = -\frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}$.
(a) Obtenha a Eq.(571).
(b) Calcule a correção à energia do estado fundamental de um átomo hidrogenóide de Z qualquer, e exiba a dependência em Z. Para que valor de Z se teria uma correção de 1%?

23.4.2 Exercício resolvido

1. Considere o poço quadrado infinito usual, com paredes impenetráveis em $x = 0$ e $x = a$. Calcule o efeito sobre a energia de um estado estacionário qualquer de uma mola de constante elástica muito pequena (a energia potencial perturbadora deve ser muito menor do que a separação entre os níveis)

que prende a partícula à parede em $x = 0$, em primeira ordem de perturbação.

Solução: os níveis de energia não-perturbados são:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2$$

com

$$k_n = \frac{n\pi}{a}$$

sendo a função de onda correspondente

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$$

A perturbação é dada por

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

e a separação de níveis é

$$E_n - E_{n-1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left[n^2 - (n-1)^2 \right] = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \left[2n - 1 \right]$$

A condição de validade da teoria da perturbação, mencionada acima, é (mostre!)

$$\omega^2 \ll \frac{\hbar^2 \pi^2 (2n-1)}{m^2 a^4}$$

Note-se que a condição depende do nível. Uma perturbação pequena para os níveis baixos pode não o ser para níveis altos.

A correção à energia é

$$E = \frac{2}{a} \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x \ \ \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 = \frac{m\omega^2}{a} \int_0^a dx \sin^2 \frac{n\pi}{a} x$$

Para n inteiro a integral

$$\int_0^a dx x^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a} = \frac{a^3}{12 n^3 \pi^3} \left[2n^3 \pi^3 - 3n\pi \right]$$

Obtém-se assim, para a correção,

$$E^{(1)} = \frac{m\omega^2 a^2}{2} \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2 \pi^2} \right]$$

23.4.3 Exercício resolvido (*Enrico Fermi, 1954*)

Efeito Stark no átomo de hidrogênio*: uma perturbação dada por um potencial eletrostático*

$$V = eFz$$

onde F, constante, é o módulo do campo elétrico, age sobre o átomo. Calcule os novos níveis de energia com $n = 2$.

Solução: o nível $n = 2$ é degenerado, de ordem 4. As funções de onda correspondentes são:ψ_{211}, ψ_{210}, ψ_{21-1}, ψ_{200}. Vamos denotar os elementos de matriz de V por

$$\langle 211|V|210\rangle = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi^*_{211}(r,\theta,\phi) eFz \psi_{210}(r,\theta,\phi)$$

e assim por diante.

A equação secular é:

$$det \begin{pmatrix} \langle 11|V|11\rangle - E & \langle 11|V|10\rangle & \langle 11|V|1-1\rangle & \langle 11|V|00\rangle \\ \langle 10|V|11\rangle & \langle 10|V|10\rangle - E & \langle 10|V|1-1\rangle & \langle 10|V|00\rangle \\ \langle 1-1|V|11\rangle & \langle 1-1|V|10\rangle & \langle 1-1|V|1-1\rangle - E & \langle 1-1|V|00\rangle \\ \langle 00|V|11\rangle & \langle 00|V|10\rangle & \langle 00|V|1-1\rangle & \langle 00|V|00\rangle - E \end{pmatrix} = 0$$

onde omitimos o índice 2, que é sempre o mesmo. Um elemento de matriz típico é

$$eF \int d^3\vec{r} \psi_{211}(r,\theta,\phi) z \psi_{210}(r,\theta,\phi)$$

Muitas dessas integrais são nulas por causa do seguinte fato:
se $f(x,y,z) = -f(-x,-y,-z)$, então

$$\int_{-a}^{a} dx \int_{-b}^{b} dy \int_{-c}^{c} dy f(x,y,z) = 0$$

A troca de $\vec{r}$ por $-\vec{r}$, ou seja, de (x,y,z) por $(-x,-y,-z)$ chama-se *inversão espacial*. Em coordenadas esféricas esta transformação é:

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta \\ \phi &\rightarrow \phi + \pi \end{aligned}$$

Em relação à inversão espacial, os harmônicos esféricos têm a seguinte transformação (veja a prova abaixo):

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^l Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi)$$

Em conseqüência, as seguintes integrais são nulas:

$$\int dq \psi^*_{nlm} z \psi_{nlm} = \int dq z |\psi_{nlm}|^2 = 0$$

pois $|\psi_{nlm}|^2$ é par e z é ímpar, ou seja, o integrando é ímpar, sendo o intervalo de integraçãop simétrico, pois é o espaço todo. Logo, na equação secular, os elementos de matriz diagonais são todos nulos.

Na realidade, o mesmo fenômeno acontece com os elementos de matriz de z entre estados de mesmo l, por exemplo:

$$\langle 210|V|211\rangle = 0$$

A matriz se simplifica para

$$det \begin{pmatrix} -E & 0 & 0 & \langle 11|V|00\rangle \\ 0 & -E & 0 & \langle 10|V|00\rangle \\ 0 & 0 & -E & \langle 1-1|V|00\rangle \\ \langle 00|V|11\rangle & \langle 00|V|10\rangle & \langle 00|V|1-1\rangle & -E \end{pmatrix} = 0$$

Esta equação dá

$$E^4 - E^2 \left\{ |V_{11,00}|^2 + |V_{00,10}|^2 + |V_{00,1\,-1}|^2 \right\} = 0$$

que tem como soluções $E = 0$, $E = 0$ e

$$E = \pm \sqrt{|V_{11,00}|^2 + |V_{00,10}|^2 + |V_{00,1\,-1}|^2}$$

Finalmente, notando que $[V, l_z] = 0$, é fácil provar (veja a prova abaixo) que os elementos de matriz de V entre estados de valores distintos de m são nulos. Em conseqüência,

$$E = \pm |V_{00,10}|$$

Usando as funções de onda

$$\begin{aligned} \psi_{200} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \\ \psi_{210} &= \frac{1}{\sqrt{32\pi a^3}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta \end{aligned}$$

mostre que os demais valores de E são:

$$E = \pm 3eFa$$

A conclusão é que o nível $n = 2$ divide-se em três níveis: um, com a mesma energia anterior, que é ainda degenerado (de ordem 2), outro com energia

igual à energia de Bohr adicionada de $3eFa$, e um terceiro, com a energia de Bohr subtraída de $3eFa$.

Prova 1:

Para maior clareza, vamos denotar os harmônicos esféricos assim:

$$Y_{lm}(\theta,\phi) \equiv Y_{lm}(\frac{\vec{r}}{r}) \ ,$$

onde $\frac{\vec{r}}{r}$ é o vetor unitário na direção determinada pelos ângulos θ e ϕ. Então, o que queremos provar é que

$$Y_{lm}(\frac{\vec{r}}{r}) = (-1)^l Y_{lm}(-\frac{\vec{r}}{r})$$

Para o caso em que $l = m$, temos

$$Y_{ll}(\theta,\phi) = K\left(\frac{x+iy}{r}\right)^l$$

e, como $(-x + i(-y))^l = (-1)^l(x + iy)$, segue que

$$Y_{ll}(\frac{\vec{r}}{r}) = (-1)^l Y_{ll}(-\frac{\vec{r}}{r})$$

Para completar a prova, lembre-se de que

$$Y_{lm} = K\,(l_-)^{l-m}\,Y_{ll}$$

Mas

$$l_- = l_x - il_y$$

e todas as componentes l_i são invariantes pela inversão temporal (por exemplo, $l_x = -i\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$ não se altera se os sinais de y e z são invertidos). Logo,

$$Y_{lm}(-\frac{\vec{r}}{r}) = K\,(l_-)^{l-m}\,Y_{ll}(-\frac{\vec{r}}{r}) = (-1)^l K\,(l_-)^{l-m}\,Y_{ll}(\frac{\vec{r}}{r}) = (-1)^l Y_{lm}(\frac{\vec{r}}{r})$$

Prova 2: $[l_z, z] = 0$, logo, $[V, l_z] = 0$. Considere o elemento de matriz $\langle l, m|[V, l_z]l', m'\rangle$, que é obviamente zero, já que o comutador é zero. Então,

$$\begin{aligned} 0 &= \langle l, m|[V, l_z]|l', m'\rangle = \\ &= \sum_{l'',m''} \langle l, m|V|l'', m''\rangle\langle l'', m''|l_z|l', m'\rangle - \sum_{l'',m''} \langle l, m|l_z|l'', m''\rangle\langle l'', m''|V|l', m'\rangle \\ &= m'\langle l, m|V|l', m'\rangle - m\langle l, m|V|l', m'\rangle = 0 \end{aligned}$$

Logo,

$$(m' - m)\,\langle l, m|V|l', m'\rangle = 0$$

Daqui se vê que, se $m \neq m'$, $\langle l, m|V|l', m'\rangle = 0$, como se queria demonstrar.

Sem usar a notação de Dirac, a prova seria assim:

$$0 = \int dq Y^*_{l',m'}[V, l_z]Y_{lm}$$

$$
\begin{aligned}
&= \int dq Y^*_{l',m'} V l_z Y_{lm} - \int dq Y^*_{l',m'} l_z V Y_{lm} \\
&= m \int dq Y^*_{l',m'} V Y_{lm} - \int dq \left(l_z Y_{l',m'}\right)^* V Y_{lm} \\
&= m \int dq Y^*_{l',m'} V Y_{lm} - m' \int dq Y^*_{l',m'} V Y_{lm} \\
&= (m - m') \int dq Y^*_{l',m'} V Y_{lm}
\end{aligned}
$$

23.4.4 Prova simulada

1. **Efeito Stark do estado fundamental do átomo de hidrogênio**
O elétron do átomo de hidrogênio acha-se sob a ação de um campo elétrico externo que lhe confere uma energia potencial eFz.
(a) Mostre que o efeito Stark para o nível $n = 1$ é, em primeira ordem de perturbação, nulo.
(b) Calcule a contribuição de segunda ordem, levando o cálculo até onde puder.
(c) A partir de $Y_{ll}(\theta, \phi) = K\left(\frac{x+iy}{r}\right)^l$, calcule $Y_{21}(\theta, \phi)$, determinando também a constante de normalização.

2.**O átomo dos pobres**
Um elétron está preso dentro de uma esfera ôca de paredes impenetráveis, de raio a. Não há outras forças agindo sobre ele.
(a) Existem estados estacionários esfericamente simétricos? (b) Determine os autovalores da energia desses estados.
(c) Determine a função de onda do estado esfericamente simétrico de menor energia .
(d) Existem estados estacionários desse elétron que não sejam esfericamente simétricos?

3. **Oscilador preso a uma parede**
Uma partícula de massa m possui a energia potencial

$$
V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}kx^2 & x > 0 \\ \infty & x \leq 0 \end{cases}
$$

(a) Escreva o hamiltoniano para este sistema. e determine as autofunções $\psi_n(x)$ e autovalores E_n. (b) Calcule o valor esperado $\langle x \rangle$ para o estado fundamental deste sistema e compare com o valor da mesma quantidade para o oscilador verdadeiro. Comente a diferença. (c) Mesma coisa para $\langle p \rangle$.

4. Um sistema físico tem, num certo instante, uma função de onda cuja única dependência em ϕ (quando expressa em coordenadas esféricas) é dada por um fator

$$\Phi_m(\phi) = \sqrt{\frac{4}{3\pi}}\,\cos^2\phi$$

(a) Quais os possíveis valores para uma medida de $\hat{l}_z$?
(b)Qual o valor médio $\langle l_z\rangle$?

23.4.5 Soluções de alguns problemas

Átomo dos pobres

O laplaceano em coordenadas esféricas pode ser escrito:

$$\vec{\nabla}^2\psi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) - \frac{\hat{\vec{l}}^2}{r^2}\psi \tag{573}$$

onde $\hat{\vec{l}}^2$ é o operador de momento angular total.

A equação de Schrödinger para estados estacionários do sistema descrito é, então,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) - \frac{\hat{\vec{l}}^2}{r^2}\psi\right\} = E\psi \tag{574}$$

Procuremos soluções da forma

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{575}$$

Inserindo esta expressão em (574), temos, visto que

$$\hat{\vec{l}}^2 Y_{lm} = l(l+1)Y_{lm}\ ,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}R(r) = ER(r) \tag{576}$$

Introduzindo a função $u(r)$ tal $u(0) = 0$ e

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

a equação (576) dá, para $u(r)$, a equação

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}u(r) = -\frac{2m}{\hbar^2}Eu(r) \tag{577}$$

Para maior clareza, vamos apender o índice l às soluções desta equação. Então, reescrevemos:

$$\frac{d^2u_l(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}u_l(r) = -\frac{2m}{\hbar^2}E_l u_l(r) \tag{578}$$

Os ítens (a) e (b) podem ser respondidos imediatamente. Como as soluções são da forma $\frac{u_l(r)}{r}Y_{lm}(\theta,\phi)$, as eventuais soluções de simetria esférica têm de corresponder a $l=0$, já que o único harmônico esférico com esta simetria é o Y_{00}. A equação relevante é, então, (577) com $l=0$, ou seja,

$$\frac{d^2u_0(r)}{dr^2} = -k_0^2 u_0(r) \tag{579}$$

onde pusemos

$$k_0^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2}E_0 \tag{580}$$

A eq.(580) tem a solução geral

$$u_0(r) = A\cos k_0 r + B\sin k_0 r \tag{581}$$

mas, como $u(0)=0$, devemos tomar $A=0$. Logo,

$$u_0(r) = B\sin k_0 r \tag{582}$$

Além disso, o átomo dos pobres tem raio a, e então a condição adicional $u_0(a)=0$ deve ser imposta. Com isto, obtemos

$$B\sin k_0 a = 0 \tag{583}$$

cuja solução mais geral é

$$k_{n0}a = n\pi \tag{584}$$

onde n é um inteiro. Resolvemos, de novo para maior clareza, apender um novo índice, n, às soluções. Temos, então, muitas soluções esfericamente simétricas, caracterizadas por

$$\begin{aligned} u_{n0}(r) &= B\sin k_{n0}r \\ \psi_{n0}(r) &= \frac{B\sin k_{n0}r}{r}Y_{00}(\theta,\phi) \end{aligned} \tag{585}$$

sendo as energia s dadas por

$$E_{n0} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{n^2\pi^2}{a^2} \tag{586}$$

Evidentemente a solução esfericamente simétrica de menor energia é dada por $\psi_{1,0}(r)$.

As demais questões sobre o átomo dos pobres podem ser resolvidas sem dificuldade pelo leitor. As soluções sem simetria esférica satisfazem a equação

$$\frac{d^2u_l}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}u_l(r) = -k^2u_l(r) \tag{587}$$

Reescrevendo em termos da função $R_l(r) \equiv \frac{u_l(r)}{r}$, temos

$$\frac{d^2R_l}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR_l}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}R_l = -k^2R_l \tag{588}$$

As funções de Bessel esféricas são soluções da equação diferencial

$$\frac{d^2j_l(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dj_l(r)}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}j_l(r) = -j_l(r) \tag{589}$$

de onde se deduz sem dificuldade que

$$R_l(r) = j_l(kr) \tag{590}$$

Logo, as soluções sem simetria esférica têm a forma

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = Aj_l(kr)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{591}$$

A condição de contorno é

$$j_l(ka) = 0\ , \tag{592}$$

que é satisfeita por certos valores de k, denotados por k_n, para os quais (592) é satisfeita. Matematicamente, trata-se então de fazer com que a quantidade ka coincida com os *zeros* da função de Bessel esférica j_l, que são encontrados em tabelas. Sejam $z_1 < z_2 < \ldots < z_n \ldots$ números tais que

$$j_l(z_i) = 0$$

Então teremos

$$k_{il} = \frac{z_i}{a} \tag{593}$$

sendo a energia deste estado estacionário dada por

$$E_{il} = \frac{\hbar^2}{2m}k_{il}^2 \tag{594}$$

23.4.6 Mais exercícios resolvidos

Calcular as correções relativistas aos níveis de energia como correções perturbativas. (Exercício 9, Seção 20.4 das notas de aula).

Solução: o hamiltoniano não-perturbado é

$$\hat{H}_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

enquanto que o perturbado é, como vimos em aula,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}$$

A correção à energia em primeira ordem é, então,

$$E^{(1)} = \int dq \psi^*_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)\left(-\frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2}\right)\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)$$

Mas

$$p^4\psi = p^2p^2\psi = \hbar^4\vec{\nabla}^2\vec{\nabla}^2\psi$$

e $\vec{\nabla}^2$ é um operador hermiteano (por que?). Então,

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2}\int dq \psi^*_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)\vec{\nabla}^2\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) \\ &= -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2}\int dq \left(\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)\right)^*\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) \\ &= -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2}\int dq |\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)|^2 \end{aligned}$$

A equação de Schrödinger é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) - \frac{Ze^2}{r}\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) = E_{n_1}\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)$$

logo,

$$\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) = -\frac{2mZe^2}{\hbar^2 r}\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi) - \frac{2m}{\hbar^2}E_{n_1}\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)$$

Logo,

$$|\vec{\nabla}^2\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)|^2 =$$

$$= \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2 r} + \frac{2m}{\hbar^2}E_{n_1}\right)\psi^*_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)\left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2 r} + \frac{2m}{\hbar^2}E_{n_1}\right)\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)$$

$$= \frac{4m^2Z^2e^4}{\hbar^4 r^2}|\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)|^2 + \frac{8m^2Ze^2E_{n_1}}{\hbar^4 r}|\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)|^2 + \frac{4m^2}{\hbar^4}E_{n_1}^2|\psi_{n_1,l_1,m_1}(r,\theta,\phi)|^2$$

Para a correção da energia temos, então,

$$E^{(1)} = -\frac{Z^2e^4}{2mc^2}\int dq\frac{1}{r^2}|\psi|^2 - \frac{Ze^2E_{n_1}}{mc^2}\int dq\frac{1}{r}|\psi|^2 - \frac{E_{n_1}^2}{2mc^2}\int dq|\psi|^2$$

ou,

$$E^{(1)} = -\frac{Z^2e^4}{2mc^2}\langle\frac{1}{r^2}\rangle - \frac{Ze^2}{mc^2}E_{n_1}^2\langle\frac{1}{r}\rangle - \frac{E_{n_1}}{2mc^2}$$

Para uma análise qualitativa, podemos por:

$$E^{(1)} = -\frac{Z^2e^4}{2mc^2}\frac{1}{a_0^2} - \frac{Ze^2}{mc^2}E_{n_1}\frac{1}{a_0} - \frac{E_{n_1}}{2mc^2}$$

Verifique cuidadosamente esses cálculos (foram feitos às pressas). Em particular, verifique a validade de

$$\begin{aligned}\langle r\rangle &= a_0\\ \langle\frac{1}{r}\rangle &= \frac{1}{a_0}\\ \langle\frac{1}{r^2}\rangle &= \frac{1}{a_0^2}\end{aligned}$$

Determine explicitamente a dependência total em Z (há uma escondida em a_0?).

Justifique o *folklore* que diz: correções relativistas são importantes para núcleos pesados, em suas órbitas internas.

Como não há órbitas, que história é essa de "órbitas internas"?

24 Perturbações dependentes do tempo

Até agora estudamos o efeito de pequenas perturbações sobre um sistema físico, sob a hipótese de que essas perturbações fossem independentes do tempo, como um campo magnético constante, etc. Muito importante para o estudo das propriedades de átomo é investigar o que acontece com ele quando, por exemplo, uma onda eletromagnética o atinge. A luz do Sol, por exemplo, é um campo eletromagnético que varia muito rapidamente mas que, em condições normais, é muito menos intenso do que os campos elétricos e magnéticos do próprio átomo. Então a luz é uma perturbação, mas uma perturbação dependente do tempo. Seja

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \tag{595}$$

o hamiltoniano *perturbado*, escrito como a soma de um hamiltoniano $\hat{H}_0$, não-perturbado, sobre o qual sabemos tudo, e de uma perturbação $\hat{V}(t)$, onde a perturbação, agora, depende do tempo. Esta é uma *dependência explícita* no tempo. Vamos explicar por meio de um exemplo: suponha dois elétrons, interagindo sob a ação de seus campos elétricos. A repulsão eletrostática fará com que, à medida que o tempo passa, eles estejam cada vez mais longe um do outro. Portanto, do ponto-de-vista de cada um dos elétrons, o campo do outro varia com o tempo. Não se trata desta dependência no tempo, conseqüência do movimento, o que estamos estudando aqui. Trata-se de uma dependência no tempo adicional a esta, e que aconteceria, por exemplo, se a carga de um dos elétrons fosse aumentando com o tempo. Se os dois elétrons estivessem no interior de um capacitor cujo campo elétrico fosse alterável por meio de um reostato, teríamos um campo com *dependência explícita* no tempo. Uma onda de luz que incide sobre um elétron, já citada acima, é outro exemplo de perturbação com dependência explícita no tempo. Neste caso, não há conservação da energia [27] e o hamiltoniano perturbado não terá, em geral, estados estacionários. Supõe-se, porém, que o hamiltoniano $\hat{H}_0$ os tenha, e o objetivo é calcular as funções de onda do sistema perturbado como correções aos estados estacionários do sistema não-perturbado.

Sejam

$$\psi_k^{(0)}(\vec{r},t) = u_k(\vec{r})e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} \tag{596}$$

as funções de onda dos estados estacionários do sistema não-perturbado. Então uma solução arbitrária da equação de Schrödinger para o sistema não-perturbado pode ser escrita na forma

$$\psi = \sum_k a_k \psi_k^{(0)} \tag{597}$$

[27] De fato, a fórmula

$$\dot{\hat{O}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{O}]\ ,$$

precisa, quando há dependência explícita no tempo no operador $\hat{O}$, ser modificada, dando

$$\dot{\hat{O}} = \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{O}]$$

Aplicando-se esta última equação ao hamiltoniano $\hat{H}$, tem-se

$$\dot{\hat{H}} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = \frac{\partial \hat{V}}{\partial t}$$

que é diferente de zero. Na mecânica quântica, lembre-se, a conservação da energia é sumarizada pela relação $\dot{\hat{H}} = 0$, que, neste caso, não é verdadeira.

Vamos agora procurar uma solução da equação perturbada

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}\right)\psi \tag{598}$$

na forma de uma soma

$$\psi = \sum_k a_k(t)\psi_k^{(0)} \tag{599}$$

onde os a_k agora, diferentemente daqueles da Eq.(597), são funções do tempo. Para ser mais esoecífico, seja ψ_n a função de onda do sistema perturbado que é uma correção da função de onda não perturbada $\psi_n^{(0)}$. A equação (599) é agora escrita assim:

$$\psi_n = \sum_k a_{kn}(t)\psi_k^{(0)} \tag{600}$$

Levando a Eq.(600) à Eq.(598), e lembrando que as $\psi_k^{(0)}$ satisfazem a equação

$$i\hbar\frac{\partial\psi_k^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0\psi_k^{(0)} \ , \tag{601}$$

obtemos

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_k a_{kn}(t)\psi_k^{(0)} = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t)\right)\sum_k a_{kn}(t)\psi_k^{(0)} \tag{602}$$

ou

$$\sum_k \psi_k^{(0)} i\hbar\frac{da_{kn}}{dt} = \sum_k a_{kn}(t)\hat{V}(t)\psi_k^{(0)} \tag{603}$$

Multiplicando ambos os lados da equação à esquerda por $\psi_m^{(0)*}$ e integrando, temos

$$i\hbar\frac{da_{mn}}{dt} = \sum_k V_{mk}(t)a_{kn}(t) \tag{604}$$

onde

$$V_{mk}(t) = \int \psi_m^{(0)*}\hat{V}\psi_k^{(0)}dq = V_{mk}e^{i\omega_{mk}t} \tag{605}$$

com $\omega_{mk} = \frac{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar}$, são os elementos de matriz da perturbação, incluíndo as exponenciais que contêm a dependência temporal. Deve-se notar ainda que, como $\hat{V}$ depende explicitamente do tempo, as quantidades V_{mk} são também funções do tempo. O fato de que ψ_n é próxima de $\psi_n^{(0)}$ é expresso por

$$a_{nm}(t) = \delta_{nm} + a_{nm}^{(1)}(t) \tag{606}$$

Inserindo (606) em (604), temos

$$i\hbar\frac{da_{mn}^{(1)}}{dt} = \sum_k \delta_{nk}V_{mk} = V_{mn}(t) \tag{607}$$

Note-se que

$$V_{mk}(t) = V_{mk}e^{i\omega_{mk}t} \tag{608}$$

A equação (607) pode então, por causa de (608), ser escrita:

$$i\hbar\frac{da^{(1)}_{mn}}{dt} = V_{mn}e^{i\omega_{mn}t} \tag{609}$$

Integrando, obtém-se:

$$a^{(1)}_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int dt V_{mn}e^{i\omega_{mn}t} \tag{610}$$

O caso mais importante é de uma perturbação com dependência periódica no tempo,

$$\hat{V} = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{G}e^{i\omega t} \tag{611}$$

à qual devemos, evidentemente, impôr a condição de hermiticidade. Como

$$\hat{V}^\dagger = \hat{F}^\dagger e^{i\omega t} + \hat{G}^\dagger e^{-i\omega t} \tag{612}$$

e

$$\hat{V} = \hat{V}^\dagger \ , \tag{613}$$

segue que

$$\hat{F} = \hat{G}^\dagger \tag{614}$$

Para os elementos de matriz, temos a relação:

$$(G)_{mn} = (F)^*_{mn} \ , \tag{615}$$

ou seja,

$$V_{mn} = F_{mn}e^{-i\omega t} + F^*_{nm}e^{i\omega t} \tag{616}$$

Usando isto em (610), temos

$$a_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int dt \left(F_{mn}e^{-i\omega t} + F^*_{nm}e^{i\omega t}\right)e^{i\omega_{mn}t} \tag{617}$$

ou

$$a_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar}F_{mn}\int dt e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - \frac{i}{\hbar}F^*_{nm}\int dt e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} \tag{618}$$

e, integrando,

$$a_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar}F_{mn}\frac{1}{i(\omega_{mn}-\omega)}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - \frac{i}{\hbar}F^*_{nm}\frac{1}{i(\omega_{mn}+\omega)}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} \tag{619}$$

ou ainda,

$$a_{mn}(t) = -\frac{F_{mn}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{mn}-\omega)} - \frac{F^*_{nm}e^{i(\omega_{mn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{mn}+\omega)} \tag{620}$$

Esta expressão assinala que alguma coisa importante acontece quando

$$E^{(0)}_m - E^{(0)}_n = \pm\hbar\omega \ , \tag{621}$$

embora, estritamente, a teoria de perturbações não se aplique neste caso, já que os efeitos são grandes. Em todo o caso, é claro que a ação de um campo perturbador de freqüência dada por (621) é muito mais intensa do que para quaisquer outras freqüências. Este fenômeno é denominado *ressonância*.

25 Perturbação periódica próxima à ressonância

Considere a perturbação periódica

$$\hat{V} = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{G}e^{i\omega t}$$

de freqüência ω tal que $E^{(0)}_m - E^{(0)}_n = \hbar(\omega+\epsilon)$ onde ϵ é pequeno. A equação básica é (604),

$$i\hbar\frac{da_m}{dt} = \sum_k V_{mk}(t)a_k \tag{622}$$

com

$$V_{mk}(t) = F_{mk}e^{i(\omega_{mk}-\omega)t} + F^*_{km}e^{i(\omega_{mk}+\omega)t} \tag{623}$$

Esta expressão contém expoentes de tamanhos diversos, um dos quais, ϵ, é particularmente pequeno, aparecendo nas combinações $\omega_{mn}-\omega$ e $\omega_{nm}+\omega$. Como a solução de (604) envolve uma integração do segundo membro no tempo, usaremos o fato de que, quando um integrando possui vários termos oscilantes, a contribuição dominante é a daquele termo que oscila menos. A base matemática rigorosa para isto é o lema de Riemann-Lebesgue[28]. Podemos, então, aproximar as equações (604) por

$$i\hbar\frac{da_m}{dt} = F_{mn}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} = F_{mn}e^{i\epsilon t}a_n \tag{624}$$

e

$$i\hbar\frac{da_n}{dt} = F^*_{mn}e^{-i\epsilon t}a_m \tag{625}$$

[28]O leitor achará uma descrição breve em
http://mathworld.wolfram.com/Riemann-LebesgueLemma.html
e uma longa em qualquer livro que trate de integral de Lebesgue.

Introduzindo a quantidade auxiliar

$$b_n = a_n e^{i\epsilon t}$$

temos, para (624),

$$i\hbar \dot{a_m} = F_{mn} b_n \ . \tag{626}$$

Substituindo, em (625), a_n em termos de b_n, ficamos com

$$i\hbar \frac{d}{dt}\left(b_n e^{-i\epsilon t}\right) = F^*_{mn} e^{-i\epsilon t} a_m \tag{627}$$

ou

$$i\hbar \left(\dot{b_n} - i\epsilon b_n\right) = F^*_{mn} a_m \tag{628}$$

Derivando mais uma vez,

$$i\hbar \left(\ddot{b_n} - i\epsilon \dot{b_n}\right) = F^*_{mn} \dot{a_m} \tag{629}$$

que, usada em (626), dá

$$\ddot{b_n} - i\epsilon \dot{b_n} + \frac{1}{\hbar^2}|F_{mn}|^2 b_n = 0 \tag{630}$$

Trata-se agora de resolver esta equação diferencial linear a coeficientes constantes. Para isto existe um algoritmo bem conhecido: como todas as soluções de equações deste tipo podem ser escritas como exponenciais, procura-se a solução como uma exponencial genérica, escrita como

$$b_n = e^{at}$$

com a a determinar. Temos $\dot{b_n} = ae^{at}$ e $\ddot{b_n} = a^2 e^{at}$. Inserindo estas expressões em (630) e cancelando a exponencial comum, obtemos

$$a^2 - i\epsilon a + \frac{1}{\hbar^2}|F_{mn}|^2 = 0 \tag{631}$$

que é um equação do segundo grau. As soluções são

$$a = \frac{i\epsilon \pm \sqrt{-\epsilon^2 - \frac{4}{\hbar^2}|F_{mn}|^2}}{2} \tag{632}$$

Para simplificar esta expressão introduzimos algumas abreviações:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{F_{mn}}{\hbar} \\ \Omega &= \sqrt{\frac{\epsilon^2}{4} + |\eta|^2} \end{aligned}$$

Usando esta notação as soluções (632) podem ser escritas

$$\begin{aligned} a_1 &= i\frac{\epsilon}{2} + i\Omega \\ a_2 &= \frac{i\epsilon}{2} - i\Omega \end{aligned}$$

e, portanto,

$$b_n^{(1)} = e^{i\left(\frac{\epsilon}{2}+\Omega\right)t} \tag{633}$$

$$b_n^{(2)} = e^{i\left(\frac{\epsilon}{2}-\Omega\right)t} \tag{634}$$

Como $a_n = b_n e^{-i\epsilon t}$, obtemos

$$a_n^{(1)} = e^{i\left(-\frac{\epsilon}{2}+\Omega\right)t} \tag{635}$$

$$a_n^{(2)} = e^{i\left(-\frac{\epsilon}{2}-\Omega\right)t} \tag{636}$$

Finalmente, introduzindo

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= -\frac{\epsilon}{2} + \Omega \\ \alpha_2 &= \frac{\epsilon}{2} + \Omega \end{aligned}$$

chegamos a

$$a_n^{(1)} = Ae^{i\alpha_1 t} \tag{637}$$

$$a_n^{(2)} = Be^{-i\alpha_2 t} \tag{638}$$

$$a_m^{(1)} = -\frac{A\hbar\alpha_1}{F_{mn}^*} e^{i\alpha_1 t} \tag{639}$$

$$a_m^{(2)} = \frac{B\hbar\alpha_2}{F_{mn}^*} e^{-i\alpha_2 t} \tag{640}$$

onde, para obter as duas últimas, usamos a eq.(625).

Note-se que um par $(a_n^{(i)}, a_m^{(i)})$ representa uma função de onda

$$a_n^{(i)}\psi_n^{(0)} + a_m^{(i)}\psi_m^{(0)} \tag{641}$$

A solução mais geral é dada por uma combinação linear dessas soluções, para $i = 1$ e $i = 2$. Como cada uma já foi escrita com uma constante multiplicativa arbitrária, temos

$$\psi = \left(a_n^{(1)} + a_n^{(2)}\right)\psi_n^{(0)} + \left(a_m^{(1)} + a_m^{(2)}\right)\psi_m^{(0)} \tag{642}$$

ou

$$\psi = \left(Ae^{i\alpha_1 t} + Be^{-i\alpha_2 t}\right)\psi_n^{(0)} + \left(-\frac{A\hbar\alpha_1}{F_{mn}^*}e^{i\alpha_1 t} + \frac{B\hbar\alpha_2}{F_{mn}^*}e^{-i\alpha_2 t}\right)\psi_m^{(0)} \qquad (643)$$

Como condição inicial, queremos que, para $t = 0$, $\psi = \psi_m^{(0)}$. Tomando $t = 0$ na eq.(643), vemos que devemos ter

$$A + B = 0 \qquad (644)$$

$$\frac{\hbar}{F_{mn}^*}\left(-A\alpha_1 + B\alpha_2\right) = 1 \qquad (645)$$

Conseqüentemente,

$$B = -A = \frac{F_{mn}^*}{\hbar(\alpha_1 + \alpha_2)} \qquad (646)$$

Note-se ainda que $\alpha_1 + \alpha_2 = 2\Omega$. A expressão para ψ é, então:

$$\psi = \frac{1}{2\Omega}\left(\alpha_1 e^{i\alpha_1 t} + \alpha_2 e^{-i\alpha_2 t}\right)\psi_m^{(0)} - \frac{F_{mn}^*}{2\hbar\Omega}\left(e^{i\alpha_1 t} - e^{-i\alpha_2 t}\right)\psi_n^{(0)} \qquad (647)$$

O coeficiente de $\psi_m^{(0)}$ na equação anterior, depois de alguma álgebra, é escrito:

$$e^{-i\frac{\epsilon}{2}t}\left[\cos\Omega t - \frac{i\epsilon}{2\Omega}\sin\Omega t\right] \qquad (648)$$

e o de $\psi_n^{(0)}$ dá

$$-i\frac{\eta^*}{\Omega}e^{-i\frac{\epsilon}{2}t}\sin\Omega t \qquad (649)$$

de modo que

$$\psi = e^{-i\frac{\epsilon}{2}t}\left[\left(\cos\Omega t - \frac{i\epsilon}{2\Omega}\sin\Omega t\right)\psi_m^{(0)} - i\frac{\eta^*}{\Omega}\sin\Omega t\ \psi_n^{(0)}\right] \qquad (650)$$

O sistema inicia (em $t = 0$) no estado $\psi_m^{(0)}$. A probabilidade de ele estar, no instante t, no estado $\psi_n^{(0)}$, é dada pelo quadrado do módulo do coeficiente de $\psi_n^{(0)}$, que é

$$\frac{|\eta|^2}{\omega^2}\sin^2\Omega t = \frac{|\eta|^2}{2\Omega^2}(1 - \cos 2\Omega t) \qquad (651)$$

Na ressonância, isto é, para $\epsilon = 0$, temos $\Omega = \sqrt{\frac{\epsilon^2}{4} + |\eta|^2} = |\eta|$, logo, a probabilidade da transição é dada por

$$\frac{1}{2}(1 - \cos 2|\eta|t) \qquad (652)$$

que varia periodicamente entre 0 e 1. Isto significa que, na ressonância, o sistema realiza transições periódicas entre $\psi_m^{(0)}$ e $\psi_n^{(0)}$. Note que a freqüência dessas transições não depende de nenhuma das freqüências presentes: ela é determinada por $|\eta|$, ou seja, pela intensidade da perturbação.

26 Forças de van der Waals

26.1 Introdução

O físico holandês Johannes Diderik van der Waals, vencedor do prêmio Nobel de Física de 1910 "por seu trabalho sobre a equação de estado de gases e líqüidos" propôs, para gases reais, a equação de estado

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \ , \tag{653}$$

aplicável a 1 mol. Aqui a e b são as chamadas *constantes de van der Waals*. Naturalmente, para $a = b = 0$, recupera-se a equação de estado para gases ideais. Note-se que a equação de van der Waals (653) mantém a sua validade até mesmo nos estados em que a fase gasosa e a fase líqüida estão em equilíbrio (Ver, para isto, Landau, Lifshitz, *Statistical Physics*, Part 1, pg.232).

Van der Waals interpretou a constante b como o volume ocupado pelos átomos: em gases rarefeitos este volume pode ser desprezado. A constante a estava associada, segundo ele, a uma força atrativa entre dois átomos. O próprio van der Waals sugeriu, mais tarde, um potencial de interação da forma

$$V(r) = -\frac{A}{r}\exp -Br$$

onde A e B são constantes.

Mais tarde ainda Keesom obteve o potencial

$$V(r) = -\frac{p_1^2 p_2^2}{3kTr^6}$$

para duas moléculas polares (i.é, com dipolos permanentes), com dipolos de módulos p_1 e p_2.

Contudo, gases de moléculas não polares também apresentam valores não-nulos para a constante a, de modo que uma força mais geral do que a de Keesom seria necessária.

26.2 O trabalho de Debye

Em 1920, P. Debye publicou um importante trabalho no *Physikalisches Zeitschrift*, Vol.21, 178(1920), intitulado *As forças coesivas de van der Waals*, que reproduzimos, em parte, a seguir.

Como se sabe, o grande sucesso da equação de estado de van der Waals baseia-se essencialmente na hipótese de uma força atrativa entre as moléculas. Essas forças causam, em adição à pressão externa, uma pressão interna que é

proporcional ao quadrado da densidade. De acordo com van der Waals, estas forças de atração existem entre moléculas de qualquer tipo, e constituem uma propriedade geral da matéria. Parece, por isso, de particular interesse considerar a origem dessa atração universal.

Sabe-se hoje com certeza absoluta que a molécula é um sistema de cargas elétricas, e somos levados a procurar uma origem elétrica para as forças de van der Waals. Será certamente desnecessário considerar detalhes da estrutura molecular. Uma propriedade da matéria tão geral quanto a atração de van der Waals não pode requerer, para a sua explicação, mais do que aspectos estruturais, comuns a todas as moléculas. Mostraremos no que se segue que, de fato, é suficiente saber que as moléculas são sistemas elétricos em que as cargas não estão rigidamente presas às suas posições em repouso. Uma relação entre a constante de atração de van der Waals, de um lado, e o índice de refração e o alargamento das linhas espectrais, do outro lado, pode ser deduzida na base dessa hipótese.

26.2.1 A equação de van der Waals

Começamos por apresentar algumas relações que serão usadas subseqüentemente...

26.3 Causa da Coesão

Se imaginarmos as moléculas como sistemas elétricos rígidos, então haverá, naturalmente, uma força agindo entre tais sistemas, que mudará de sinal e de magnitude com a orientação mútua das moléculas. Como todas as orientações ocorrem em um gás, a média sobre tais orientações precisa ser tomada, afim de computar o termo de atração que aparece na equação de estado.

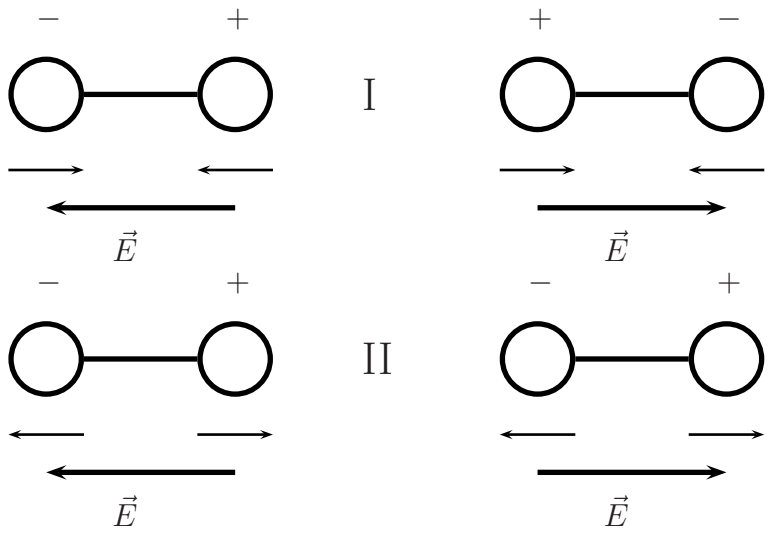
Em termos gerais, na realização dese processo de média, a probabilidade de uma orientação arbitrária teria de ser determinada em base ao princípio de Boltzmann-Maxwell. Quanto mais alta a temperatura, porém, menos importante é a dependência na energia mútua. No limite de altas temperaturas, todas as orientações serão igualmente prováveis. Obviamente, a hipótese de van der Waals requer que a característica coesão introduzida na equação persista no caso limite.

Pode ser mostrado facilmente que dois sistemas elétricos rígidos, em média, não exercem força um sobre o outro. O potencial que é gerado em um ponto distante por uma molécula pode ser considerado como originando-se de uma série de esferas concêntricas cobertas por uma camada de cargas elétricas de densidade superficial constante. Se as moléculas assumem todas

as possíveis orientações no espaço, cada carga ocupa, na média, todos os pontos da esfera com igual freqüência. Como é sabido qye uma esfera com densidade superficial de carga constante afeta pontos de seu esterior como se a carga total estivesse concentrada no centro, e como a molécula possui carga total zero, a média do potencial no ponto considerado será zero. Assim, não existe força efetiva na média, entre duas moléculas rígidas.

A situação é imediata e essencialmente mudada se se consideram moléculas que não são completamente rígidas. O fato de que cada gás tem um índice de refração diferente de 1 é prova da mobilidade das cargas separadas da molécula. Levando isto em consideração, será claro que uma dada molécula adquire um momento elétrico de dipolo no campo **E** de outra molécula, e o valor desse momento é proporcional a **E**. Assim, surge uma energia mútua entre as duas moléculas que é proporcional ao produto do momento de dipolo pelo campo **E**, ou seja, é quadrática em **E**. Conseqüentemente, a força média não pode se anular. Além disso, pode ser visto prontamente que essa força é sempre de atração. Assim, podemos concluir que descobrimos a força que está na origem da atração universal de van der Waals[29]

A situação pode ser ilustrada pelo exemplo seguinte. Dois dipolos estão situados em oposição um ao outro.



(a)Na posição I. Aqui o efeito principal é repulsivo. Como conseqüência da ação, o campo **E** sobre as cargas elasticamente acopladas, as últimas são deslocadas de tal forma que os momentos elétricos de dipolo são reduzidos.

[29]Errado! Veremos mais abaixo que esta força existe, mas que a atração de van der Waals ocorre também para moléculas rígidas.

Assim, a força repulsiva decresce; em outras palavras, uma força atrativa aparece como um efeito secundário.

(b)Na posição II. Aqui o efeito principal é atrativo. O campo agora desloca as cargas de modo que os momentos crescem. O efeito principal é agora aumentado, ou, dito de outra forma, de novo uma força atrativa foi adicionada como efeito secundário.

O efeito principal se anula quando se faz a média sobre todas as orientações. Como o efeito secundário é sempre positivo, ele nunca se anulará na média.

Atá aqui as palavras de Debye. Como já mencionamos, este efeito que ele descreve efetivamente existe, mas não é suficiente: os gases nobres têm átomos essencialmente indeformáveis, e, no entanto, se condensam, sob a ação da atração de van der Waals. Falta ainda alguma coisa.

26.3.1 A teoria de London

Em 1930, Fritz London(*Zeitschrift für Physik*,**63**,245(1930)) utilizou a teoria quântica das perturbações para obter o potencial de interação

$$V(r) = -\frac{3\hbar\omega_0\alpha^2}{4r^6}$$

entre dois átomos (ou moléculas) idênticos, com freqüência de transição ω_0 entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, e com polarizabilidade α. O resultado de London, que foi considerado um grande marco na aplicação da mecãnica quântica, mostrou que há uma força geral de atraçao entre duas moléculas mesmo que nenhuma possua um momento de dipolo permanente. é suficiente que um momento de dipolo possa ser *induzido* em cada molécula, isto é, que cada molécula seja polarizável ($\alpha \neq 0$). Além disso, a força de van der Waals é independente da temperatura, propriedade compartilhada pela interação de London, mas não pela de Keesom.

A seguir mostraremos que a força de van der Waals, na forma obtida por London, pode ser atribuída à energia do ponto zero.

26.3.2 Referências

A leitura da conferência que apresentou ao receber o prêmio Nobel é fortemente recomendada. As URL's são

`http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1910/waals-lecture.html`

`http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1910/waals-bio.html`

Mais curiosidades sobre as forças de van der Waals:

http://news.nationalgeographic.com/news/2002/08/0828_020828_gecko.html

http://www.bbc.co.uk/dna/h2g2/A6378230

http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/Chem-History/Debye-1920/Debye-1920.html

De grande interêsse e atualidade é o artigo de S. K. Lamoureux, "Casimir forces: Still surprising after 60 years", *Physics Today*,Fevereiro de 2007, pg.40, que considera a força de van der Waals no contexto mais amplo das forças de Casimir. Em particular, menciona-se neste artigo o fato de que a aderência que permite às lagartixas subir uma parede de vidro é devida à força de van der Waals.

26.4 Relação com a energia do ponto zero

Quando um gás se condensa, ocorre uma notável contração de volume, que revela a existência de forças de coesão entre as moléculas, ou átomos. Essas forças são as *forças de van der Waals*. As forças de coesão de van der Waals depemdem da deformação mútua dos átomos, de duas maneiras diferentes. Primeiro, a ação do campo (devido ao momento de dipolo ou quadrupolo permanente da molécula, sobre o dipolo induzido sobre a outra molécula por este mesmo campo) leva, em média, a uma atração: um resultado conhecido mesmo antes da mecânica quântica, demonstrado por considerações clássicas por Debye e Keesom (1921).

Daí, no entanto, se concluiria que átomos ou moléculas de estados fundamentais esfericamente simétricos (e, portanto, sem dipolos ou quadrupolos permanentes), como os gases inertes, não deveriam apresentar coesão, contrariamente à experiência.

Uma solução para este problema foi apresentada por Fritz London (1930), que mostrou que a deformabilidade tem um segundo efeito, característico da mecãnica quântica. De acordo com esta teoria, existe um "movimento do ponto zero", isto é, mesmo no estado de mínima energia o átomo ou molécula apresentam movimento de cargas, de modo que pode existir um dipolo oscilante, com a freqüência do elétron. Aproximados os átomos um do outro, os "movimentos do ponto zero"dos dipolos agem sempre de modo que o resultado seja uma atração.

Para descrever a interação entre dois átomos de hidrogênio de forma bem simples, consideremos cada um deles como um núcleo positivo de carga e e um elétron, de carga $-e$ que, por ação de um campo eletromagnético, está oscilando harmônicamente em torno do núcleo fixo. No primeiro semestre

mostramos que, num modelo muito simples do átomo, se o elétron é deslocado de uma distância r em relação ao núcleo, aparece sobre ele uma força restitutiva da forma

$$F = -\frac{e^2}{a^3} r$$

onde a é o raio do núcleo. No caso de um modelo mais realístico, a força ainda terá essa expressão, mas a não será exatamente o raio do núcleo.

Supondo os dois átomos idênticos, cada um deles terá, então, por causa da deformação, uma energia potencial elástica, ou seja, teremos energias potenciais $\frac{e^2}{2a^6} x_1^2$ para um átomo (x_1 é o deslocamento do elétron em relação ao átomo) e $\frac{e^2}{2a^6} x_2^2$ para o outro.

Os núcleos dos átomos estão à distância R um do outro. Supondo, apenas para fixar as idéias, que o átomo à esquerda tenha o elétron deslocado para a esquerda, e que o da direita tenha o seu deslocamento para a direita, teremos uma energia potencial elétrica dada por

$$U = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 + x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R + x_2} \tag{654}$$

Estaremos supondo que os átomos estejam distantes, ou, mais precisamente, que

$$R \gg x_i \text{ para } i = 1, 2$$

Podemos então, na Eq.(654), expandir cada termo que contenha x_1 e x_2 em série de potências de x_i/R, o que se faz sem dificuldade usando a fórmula do binômio. Por exemplo,

$$\frac{e^2}{R + x_1 + x_2} = \frac{e^2}{R}\left(1 + \frac{x_1 + x_2}{R}\right)^{-1} = \frac{e^2}{R}\left(1 - \frac{x_1 + x_2}{R} + \frac{(x_1 + x_2)^2}{R^2}\right)$$

Fazendo o mesmo para $e^2/(R + x_1)$ e $e^2/(R + x_2)$ e levando esses resultados em Eq.(654), obtemos, após uma série de cancelamentos,

$$U(x_1, x_2) = \frac{2e^2}{R^3} x_1 x_2$$

que é a energia de interação entre os dois dipólos.

A energia total do sistema é então dada por

$$H = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + \frac{e^2}{2a^3}\left(x_1^2 + x_2^2\right) + \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3} \tag{655}$$

Suponhamos por um momento que o termo de interação, ou seja, o último termo da Eq.(655), seja omitido. Então cada dipólo iria vibrar com a freqüência

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{e^2}{a^3 m}}$$

Na presença do termo de interação, convém proceder assim: procuro uma mudança de variáveis tal que o sistema seja reconduzido, nas novas variáveis, a dois osciladores independentes. Isto se consegue introduzindo as variáveis

$$\begin{aligned} x_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \\ p_s &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2) \\ x_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \\ p_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2) \end{aligned}$$

Com isto, o hamiltoniano do sistema se escreve

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_s^2 + p_a^2\right) + \frac{e^2}{2a^3}\left(x_s^2 + x_a^2\right) + \frac{e^2}{R^3}\left(x_s^2 - x_a^2\right)$$

ou, de forma mais clara,

$$H = \frac{1}{2m}p_s^2 + \left(\frac{e^2}{2a^3} + \frac{e^2}{R^3}\right)x_s^2 + \frac{1}{2m}p_a^2 + \left(\frac{e^2}{2a^3} - \frac{e^2}{R^3}\right)x_a^2 \tag{656}$$

Na Eq.(656) vê-se que há dois osciladores independentes, um de coordenadas x_s e o outro de coordenadas x_a. O primeiro tem a constante elástica dada por $\left(\frac{e^2}{2a} + \frac{e^2}{R^3}\right)$, e o segundo a tem igual a $\left(\frac{e^2}{2a} - \frac{e^2}{R^3}\right)$. Escrevendo

$$\omega_s = \sqrt{\frac{e^2}{m}\left(\frac{1}{a^3} + \frac{2}{R^3}\right)} \tag{657}$$

$$\omega_a = \sqrt{\frac{e^2}{m}\left(\frac{1}{a^3} - \frac{2}{R^3}\right)} \tag{658}$$

vemos facilmente que as energias do sistema podem ser escritas

$$E_{n_a n_b} = \frac{1}{2}\hbar\omega_s\left(n_s + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}\hbar\omega_a\left(n_a + \frac{1}{2}\right) \tag{659}$$

O estado fundamental desse sistema, que é a energia mais baixa que este sistema de dipólos pode ter, é obtido pondo $n_s = n_a = 0$ (é a energia do ponto zero do sistema). Mesmo que não haja nenhum campo externo atuando sobre o sistema, ele terá esta energia, pelo menos. Ela é

$$E_{00} = \frac{1}{2}\hbar\left(\omega_s + \omega_a\right) \tag{660}$$

Usando as Eqs.(657) para explicitar os valores de ω_s e ω_a, temos

$$E_{00} = \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{a^6}{2R^6} + \ldots\right) \tag{661}$$

O primeiro termo é uma constante, irrelevante. O segundo termo é da forma

$$U(R) = -\hbar\omega_0 \frac{a^6}{2R^6} \tag{662}$$

e é sempre negativo. Ele gera a força

$$\mathbf{F_{vw}} = -\nabla U(R)$$

ou seja,

$$\mathbf{F_{vw}} = -\hbar\omega_0 \frac{3a^6}{R^7}\hat{\mathbf{R}}$$

ou

$$\mathbf{F_{vw}} = -\hbar\sqrt{\frac{e^2}{am}}\frac{3a^6}{R^7}\hat{\mathbf{R}} \tag{663}$$

que é uma força atrativa ($\hat{\mathbf{R}}$ é o vetor unitário na direção radial). Esta é a força de van der Waals. Apesar de ser responsável por um fato corriqueiro, macroscópico, como a contração volumétrica por ocasião da condensação, ela é de caráter quântico, o que se manifesta claramente tanto pelo fato de ser proporcional a $\hbar$, quanto pelo fato de ser uma conseqüência direta da energia do ponto zero dos osciladores harmônicos. Usando o valor de

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

pode-se reescrever a eq.(662) na forma

$$U(R) = \frac{e^2a^5}{R^6} \ , \tag{664}$$

que será útil para comparar com os resultados perturbativos obtidos abaixo.

26.5 Tratamento perturbativo das forças de van der Waals

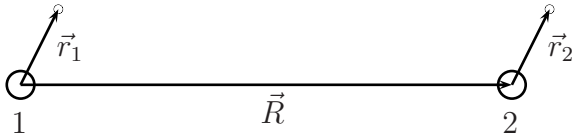
Para obter uma expressão para as forças de van der Waals via teoria das perturbações, precisaremos do seguinte resultado, demonstrado no Apêndice:

a correção de segunda ordem à energia não perturbada, que denotaremos por W_2, é dada por

$$W_2 = \sum_{n \neq m} \frac{|\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2}{E_m - E_n} \tag{665}$$

onde $|m\rangle$ é o estado não perturbado e os E_i são as energias dos níveis não perturbados.

Suponhamos que os núcleos de dois átomos de hidrogênio, um localizado na origem, o outro no ponto com vetor de posição $\mathbf{R}$, estejam no eixo z. O elétron do primeiro átomo está em $\mathbf{r}_1$, e o do outro em $\mathbf{R} + \mathbf{r}_2$.



O hamiltoniano para este sistema será escrito

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \tag{666}$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2\right) - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \tag{667}$$

$$\hat{V} = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_2|} \tag{668}$$

Os átomos não perturbados estão em seus estados fundamentais, de sorte que o autoestado de $\hat{H}_0$ é dado por

$$u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u_{100}(\mathbf{r}_1) u_{100}(\mathbf{r}_2) \tag{669}$$

onde

$$u_{100}(r, \theta, \phi) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \; 2 \; \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) Y_{00}(\theta, \phi)$$

Para que o potencial $\hat{V}$ possa ser tratado perturbativamente, suporemos o caso em que $R \gg a_0$, onde a_0 é o raio de Bohr, o que acarreta que $\frac{r_1}{R}$ e $\frac{r_2}{R}$ são ambos muito menores do que 1.

Neste caso, expandindo $\hat{V}$ em potências de $1/R$ (com o uso da fórmula do binômio de Newton) teremos, após vários cancelamentos, e desprezando termos da ordem de $(r/R)^4$ e menores,

$$V = \frac{e^2}{R^3}(x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2) \tag{670}$$

Note inicialmente que $\langle m|\hat{V}|m\rangle = 0$, pois a função de onda $u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é uma função par de $\mathbf{r}_1$ e de $\mathbf{r}_2$, enquanto que $\hat{V}$ (como mostra a Eq.(670)) é ímpar em $\mathbf{r}_1$ e em $\mathbf{r}_2$. Assim, o termo que iremos calcular, a correção de segunda ordem à energia, é o termo dominante na abordagem perturbativa. Como ele dependerá de $\hat{V}^2$, teremos uma interação do tipo $1/R^6$.

Olhando, na eq.(665), a expressão para W_2, que denotaremos por $W(R)$, temos

$$W_2 = \sum_{n\neq m} \frac{|\langle m|\hat{V}|n\rangle|^2}{E_0 - E_n}\,, \tag{671}$$

onde vemos que $W(R)$ é negativa, pois o numerador é positivo e o denominador é negativo, já que $E_0 < E_n$, para todo $n \neq 0$. Logo, trata-se de uma interação atrativa e proporcional a $1/R^6$, para grande R. Estas conclusões permanecem válidas para qualquer par de átomos cujos estados fundamentais sejam não-degenerados e esfericamente simétricos.

é possível (A. Unsold, **43**,563(1927)) obter um limite superior para a quantidade positiva $-W(R)$, substituíndo, em (671), todos os E_n (com $n \neq 0$) pela energia do estado excitado mais baixo para o qual $\langle 0|\hat{V}|n^*\rangle$ é diferente de zero. Vamos denotá-la por E_{n^*}. De fato, neste caso teremos

$$\sum_{n\neq 0} |\langle 0|\hat{V}|n\rangle|^2 = \sum_n \langle 0|\hat{V}|n\rangle\langle n|\hat{V}|0\rangle - \Big(\langle 0|\hat{V}|0\rangle\Big)^2 = \langle 0|\hat{V}^2|0\rangle - \Big(\langle 0|\hat{V}|0\rangle\Big)^2 \tag{672}$$

e, levando em conta que $\langle 0|\hat{V}|0\rangle = 0$,

$$-W(R) \leq \frac{\langle 0|\hat{V}^2|0\rangle}{E_{n^*} - E_0} \tag{673}$$

O estado n^* é aquele em que ambos os átomos estão em estados com número quântico principal $n = 2$, de modo que

$$E_0 = -2\frac{e^2}{2a_0}$$

e

$$E_{n^*} = -2\frac{e^2}{8a_0}$$

ou ainda

$$E_{n^*} - E_0 = \frac{3e^2}{4a_0} \tag{674}$$

Do resultado obtido acima chega-se a

$$\hat{V}^2 = \frac{e^4}{R^6}\Big(x_1^2x_2^2 + y_1^2y_2^2 + 4z_1^2z_2^2 + 2x_1x_2y_1y_2 - 4x_1x_2z_1z_2 - 4y_1y_2z_1z_2\Big) \tag{675}$$

Todos os termos do tipo $\langle 0|x_1x_2y_1y_2|0\rangle$ são nulos, pois são funções ímpares de cada coordenada. Por exemplo,

$$\langle 0|x_1y_1x_2y_2|0\rangle = \langle 0|x_1y_1|0\rangle\langle 0|x_2y_2|0\rangle \tag{676}$$

e

$$\begin{aligned}\langle 0|x_1y_1|0\rangle &= K\int_{-\infty}^{\infty}dx_1\int_{-\infty}^{\infty}dy_1\int_{-\infty}^{\infty}dz_1x_1y_1\exp-\frac{2\sqrt{x_1^2+y_1^2+z_1^2}}{a_0}\\ &= K\int_{-\infty}^{\infty}dz_1\int_{-\infty}^{\infty}dy_1y_1\int_{-\infty}^{\infty}dx_1x_1\exp-\frac{2\sqrt{x_1^2+y_1^2+z_1^2}}{a_0}\end{aligned}$$

e a integral em x_1 dá zero, pois o intervalo de integração é simétrico e o integrando é ímpar. Já os termos quadráticos, como $x_1^2x_2^2$, dão

$$\langle 0|x_1^2x_2^2|0\rangle =\rangle 0|x_1^2|0\rangle\langle 0|x_2^2|0\rangle \tag{677}$$

e

$$\langle 0|x_1^2|0\rangle = \frac{1}{3}\int d^3\mathbf{r}r^2|u_{100}(\mathbf{r})|^2 = \frac{4}{3a_0^3}\int_0^{\infty}drr^4\exp-\frac{2r}{a_0} = a_0^2 \tag{678}$$

onde usamos

$$u_{100}(\mathbf{r}) = \frac{2}{a_0^{3/2}}\exp(-\frac{r}{a_0})Y_{00}(\theta,\phi)$$

Então

$$\langle 0|x_1^2x_2^2|0\rangle = a_0^4 \tag{679}$$

obtendo-se o mesmo valor para $\langle 0|y_1^2y_2^2|0\rangle$ e $\langle 0|z_1^2z_2^2|0\rangle$ Em conseqüência,

$$\langle 0|\hat{V}^2|0\rangle = 6a_0^4\frac{e^4}{R^6} \tag{680}$$

e

$$W(E) \geq -\frac{8e^2a_0^5}{R^6} \tag{681}$$

Usando o método variacional é possível determinar um limite superior para $W(R)$ (Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd. edition, pg.262). Obtém-se

$$W(R) \leq -\frac{6e^2a_0^5}{R^6} \tag{682}$$

e, portanto,

$$-\frac{8e^2a_0^5}{R^6} \leq W(R) \leq -\frac{6e^2a_0^5}{R^6} \tag{683}$$

Cálculos variacionais mais detalhados mostram que o coeficiente numérico em $W(R)$ é muito aproximadamente $6,50$.

26.6 Apêndice

Teoria das perturbações

Suponhamos que saibamos tudo sobre o sistema cujo hamiltoniano $\hat{H}_o$, o hamiltoniano não perturbado. Nosso interesse é utilizar este conhecimento para obter soluções aproximadas para o sistema cujo hamiltoniano é

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \tag{684}$$

onde $\hat{V}$, dito a *perturbação*, é pequeno. Podemos, para tornar mais simples as deduções, escrever a perturbação como $\lambda\hat{V}$, com λ pequeno. No final dos cálculos tomaremos $\lambda = 1$.

As autofunções da energia de $\hat{H}_0$, denotadas por $u_k(\mathbf{r})$, satisfarão

$$\hat{H}_0 u_k = E_k u_k \tag{685}$$

o que identifica os E_k como sendo os níveis de energia não perturbados.

As funções de onda e níveis de energia perturbados serão escritos

$$\hat{H}\psi = W\psi \tag{686}$$

e, expandidos em séries de potências de λ, dão

$$\psi = \psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \lambda^3\psi_3... \tag{687}$$

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + ... \tag{688}$$

e, colocados na Eq.(684), levam a

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right)(\psi_0 + \lambda\psi_1 + ...)(W_0 + \lambda W_1 + ...)(\psi_0 + \lambda\psi_1 + ...) \tag{689}$$

Igualando os coeficientes das mesmas potências de λ, obtemos

$$\left(\hat{H}_0 - W_0\right)\psi_0 = 0 \tag{690}$$

$$\left(\hat{H}_0 - W_0\right)\psi_1 = (W_1 - \hat{V})\psi_0 \tag{691}$$

$$\left(\hat{H}_0 - W_0\right)\psi_2 = (W_1 - \hat{V})\psi_1 + W_2\psi_0 \tag{692}$$

$$\left(\hat{H}_0 - W_0\right)\psi_3 = (W_1 - \hat{V})\psi_2 + W_2\psi_1 + W_3\psi_0 \qquad \text{etc} \tag{693}$$

A primeira equação nos diz que ψ_0 é uma das autofunções não perturbadas, e W_0 é o seu autovalor. Tomemos $\psi_0 = u_m$, e $W_0 = E_m$. Suponhamos que u_m não seja degenerado.

Nas segunda das equações acima, podemos substituir

$$\psi_1 \to \psi_1' = \psi_1 + K_1\psi_0$$

sem violar a equação. Escolhamos K_1 de modo tal que

$$(\psi_1', \psi_0) = 0$$

e passemos a chamar ψ_1' de ψ_1. Na terceira equação podemos substituir

$$\psi_2 \to \psi_2' = \psi_2 + K_2\psi_0 \ \ ,$$

escolher K_2 de forma que

$$(\psi_2', \psi_0) = 0$$

e passar a chamar ψ_2' de ψ_2, e assim por diante. Desta forma, teremos funções ψ_s ($s \neq 0$) que satisfazem as equações acima e são, todas, ortogonais a ψ_0.

Nas equações (690) e seguintes, tomemos o produto escalar, termo a termo, por ψ_0. Tomemos como exemplo a terceira delas. Teremos

$$\left(\psi_0, (\hat{H}_0 - W_0)\psi_2\right) = \left(\psi_0, (W_1 - \hat{V})\psi_1\right) + (\psi_0, W_3\psi_0) \tag{694}$$

que tem como resultado

$$0 = -\left(\psi_0, \hat{V}\psi_1\right) + W_2 \tag{695}$$

ou

$$W_2 = \left(\psi_0, \hat{V}\psi_1\right) \tag{696}$$

e, de maneira geral,

$$W_s = \left(\psi_0, \hat{V}\psi_{s-1}\right) \tag{697}$$

Por outro lado, ψ_1 pode ser expandida nas autofunções não perturbadas,

$$\psi_1 = \sum_n a_n^{(1)} u_n \tag{698}$$

Levando (698) à segunda das equações (690), temos

$$\sum_n a_n^{(1)} \left(\hat{H}_0 - E_m\right) u_m = \left(W_1 - \hat{V}\right) u_m \tag{699}$$

Mas $a_m^{(1)} = 0$, como conseqüência de

$$(\psi_0, \psi_s) = 0$$

De (699) segue então, sem dificuldade, tomando o produto escalar com u_k, que

$$a_k^{(1)} = \frac{\langle k|\hat{V}|m\rangle}{E_m - E_k} \tag{700}$$

Levando este resultado à (696),e lembrando que $\psi_0 = u_m$,

$$W_2 = \langle m|\hat{V}| \sum_{k\neq m} \frac{\langle k|\hat{V}|m\rangle}{E_m - E_k}|k\rangle \tag{701}$$

ou

$$W_2 = \sum_{k\neq m} \frac{\langle m|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{V}|m\rangle}{E_m - E_k} \tag{702}$$

ou ainda,

$$W_2 = \sum_{k\neq m} \frac{\left|\langle k|\hat{V}|m\rangle\right|^2}{E_m - E_k} \tag{703}$$

que é o resultado que foi usado no texto.

27 Sistemas compostos

Qual é a probabilidade de, lançando-se um dado, obter-se o número 3? Todo o mundo sabe que é 1/6. Qual é a probabilidade de, lançando-se o mesmo dado duas vezes, obter-se duas vezes o número 3? Como são eventos independentes, a probabilidade é o produto, 1/36, portanto. Considere agora o seguinte problema: lança-se o dado uma primeira vez, obtendo-se n_1. Qual é a probabilidade de que, num segundo arremesso, a leitura, n_2, seja maior do que n_1? Ou seja, qual é a probabilidade de, arremessando-se um dado duas vezes, obter-se o par (n_1, n_2), com $n_2 > n_1$? Agora não se trata de eventos independentes, e a probabilidade não é um simples produto. Num sistema formado por duas partículas, dizemos que elas são independentes se a probabilidade de uma estar em uma certo elemento de volume for independente da posição da outra. Neste caso, cada partícula possui a sua própria função de onda. Sejam $\psi_1(\vec{r}_1)$ e $\psi_2(\vec{r}_2)$ essas funções de onda. Então a função de onda do sistema é, simplesmente,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \tag{704}$$

De fato, desta forma a probabilidade de a partícula 1 estar entre $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_1 + d^3\vec{r}_1$ e da partícula 2 estar entre $\vec{r}_2$ e $\vec{r}_2 + d^3\vec{r}_2$ é dada por

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 = |\psi(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \tag{705}$$

e a probabilidade do evento composto (partícula 1 aqui *e* partícula 2 ali) é o produto das probabilidades dos eventos individuais, o que caracteriza, na linguagem das probabilidades, a independência dos eventos.

Se as partículas interagem, essas probabilidades não são mais independentes, e a função de onda do sistema composto não é mais o produto das funções de onda dos sistemas elementares.

Sejam

$$\psi_n(\vec{r}_1), \quad n = 1, 2 \ldots \tag{706}$$

funções que formam uma base do espaço E_1 de estados da partícula 1, e

$$\phi_n(\vec{r}_2), \quad n = 1, 2 \ldots \tag{707}$$

funções que formam uma base do espaço E_2 de estados da partícula 2. Consideremos o conjunto dos produtos

$$\psi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) \tag{708}$$

para todos os valores possíveis de n e m. O conjunto de todas as combinações lineares, com coeficientes complexos, desses produtos, é um espaço vetorial[30]. Os elementos desse espaço vetorial são, então, expressões da forma

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A\psi_1(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2) + B\psi_2(\vec{r}_1)\phi_3(\vec{r}_2) \ , \tag{709}$$

por exemplo. Mais geralmente,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_n \sum_m A_{nm}\psi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) \tag{710}$$

onde os A_{nm} são números complexos.

O produto escalar neste espaço é definido assim: para elementos da base,

$$(\psi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2), \psi_{n'}(\vec{r}_1)\phi_{m'}(\vec{r}_2)) = (\psi_n(\vec{r}_1), \psi_{n'}(\vec{r}_1))\,(\phi_m(\vec{r}_2), \phi_{m'}(\vec{r}_2)) \tag{711}$$

A extensão a um elemento geral é feita usando a bilinearidade do produto escalar, isto é,

$$(a + b, c) = (a, c) + (b, c) \tag{712}$$

$$(a, b + c) = (a, b) + (a, c) \tag{713}$$

Desta maneira,

$$(\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \Psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) = \sum_{m,n} \sum_{m',n'} A^*_{nm} B_{m'n'}\,(\psi_n(\vec{r}_1), \psi_{n'}(\vec{r}_1))\,(\phi_m(\vec{r}_2), \phi_{m'}(\vec{r}_2)) \tag{714}$$

[30]Dito *produto tensorial* dos espaços E_1 e E_2, e denotado, quando se quer assustar os estudantes, por $E_1 \otimes E_2$.

onde

$$(\psi_n(\vec{r}_1), \psi_{n'}(\vec{r}_1)) = \int d^3\vec{r}_1 \psi_n(\vec{r}_1)^* \psi_{n'}(\vec{r}_1) \tag{715}$$

e assim por diante.

Os mesmos resultados se aplicam no caso de se ter, em lugar de duas ou mais partículas, dois ou mais conjuntos de variáveis independentes. Por exemplo, uma partícula livre no espaço tridimensional, descrita por coordenadas cartesianas. As coordenadas x, y e z são independentes, e a função de onda da partícula é escrita, num estado de momento definido,

$$\psi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \ . \tag{716}$$

Outro caso semelhante é o do spin. Na mecânica quântica não-relativística (e na ausência de campos magnéticos) as coordenadas espaciais e as variáveis de spin são independentes: a probabilidade de um elétron estar em uma determinada posição e ter, por exemplo, componente z do spin igual a $+1/2$, é o produto das duas probabilidades. A função de onda de um elétron é então o produto

$$\psi(\vec{r})\chi_\sigma \tag{717}$$

onde χ_σ é uma das duas matrizes coluna

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad ou \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

e $\psi(\vec{r})$ é a função de onda espacial.

Se o hamiltoniano de um sistema for constituído de um termo que depende das coordenadas espaciais e outro que depende das variáveis de spin, por exemplo

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + \frac{e\hbar}{2mc}\sigma_z B \tag{718}$$

com B constante, o elemento de matriz de $\hat{H}$ entre dois estados do tipo que aparece na eq.(717), é

$$\begin{aligned}
(\psi_1(\vec{r})\chi_+, \hat{H}\psi_2(\vec{r})\chi_-) &= \chi_+^\dagger \left[\int d^3\vec{r} \psi_1^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 \right) \psi_2(\vec{r}) \right] \chi_- \\
&+ \frac{e\hbar}{2mc} B \int d^3\vec{r} \psi_1^*(\vec{r}) \psi_2(\vec{r}) \left[\chi_+^\dagger \sigma_z \chi_- \right] \\
&= \left[\chi_+^\dagger \chi_- \right] \left[\int d^3\vec{r} \psi_1^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 \right) \psi_2(\vec{r}) \right] + \\
&+ \left[\chi_+^\dagger \sigma_z \chi_- \right] \left[\frac{e\hbar}{2mc} B \int d^3\vec{r} \psi_1^*(\vec{r}) \psi_2(\vec{r}) \right]
\end{aligned} \tag{719}$$

A extensão deste formalismo para um número arbitrário de partículas é óbvio, e fica ao encargo do leitor.

Como um exemplo final, vamos examinar de novo o átomo de hidrogênio, mas sob um aspecto mais realista: a interação de uma partícula de massa m_2 e carga $+e$, o próton, com um elétron de massa m_1 e carga -e. O nosso tratamento anterior deste mesmo problema considerava a massa do proton (que é cerca de 2000 vezes maior que a do elétron) como infinita, desprezando, assim, a reação do elétron sobre o proton. Uma descrição mais acurada do problema, então, considera um sistema de duas partículas ligadas por um potencial coulombiano. Sejam $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ as posições do elétron e do próton, respectivamente. O potencial coulombiano será da forma $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, e a equação de Schrödinger será

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}^2_{\vec{r}_1} - -\frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}^2_{\vec{r}_2}\right)\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \tag{720}$$

Introduzimos as novas variáveis

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \tag{721}$$

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} \tag{722}$$

sendo as transformações inversas dadas por

$$\vec{r}_1 = \frac{m_2}{M}\vec{r} + \vec{R} \tag{723}$$

$$\vec{r}_2 = -\frac{m_1}{M}\vec{r} + \vec{R} \tag{724}$$

com $M = m_1 + m_2$.

Reconhecemos $\vec{R}$ como a posição do centro-de-massa, na mecânica clássica. A outra variável, $\vec{r}$, é, obviamente, a posição do elétro *em relação* ao próton. Na mecânica clássica sabemos que essas variáveis são independentes: enquanto o movimento relativo pode complicar-se à vontade, o centro-de-massa segue serenamente seu movimento retilíneo e uniforme. Isto nos sugere, na mecânica quântica, procurar soluções da equação de Schrödinger (720) que sejam produtos de uma função de $\vec{r}$ por uma função de $\vec{R}$. Mas, primeiro, vamos escrever (720) em termos dessas novas variáveis. Após um cálculo não muito complicado, descrito abaixo em letras mais miúdas, obtemos, para (720),

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2_{\vec{r}}\psi(\vec{r},\vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2M}\vec{\nabla}^2\psi(\vec{r},\vec{R}) + V(|\vec{r}|)\psi(\vec{r},\vec{R}) = E\psi(\vec{r},\vec{R}) \tag{725}$$

Aqui aparece a nova variável μ, a *massa reduzida*, definida por

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \, .$$

Procuremos agora soluções da forma

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{r})\chi(\vec{R}) \, . \tag{726}$$

Inserindo o segundo membro de (726) em (725) obtemos

$$\chi(\vec{R}) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2_{\vec{r}} \phi(\vec{r}) \right) - \phi(\vec{r}) \left(\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}^2_{\vec{R}} \chi(\vec{R}) \right) + \chi(\vec{R}) V(|\vec{r}|) \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \chi(\vec{R}) \tag{727}$$

que pode ser reescrita assim:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\phi(\vec{r})} \vec{\nabla}^2_{\vec{r}} \phi(\vec{r}) + V(|\vec{r}|) - E = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\chi(\vec{R})} \vec{\nabla}^2_{\vec{R}} \chi(\vec{R}) \tag{728}$$

O segundo membro não depende de $\vec{r}$, e é igual ao primeiro membro, que não depende de $\vec{R}$. Logo, o segundo membro não depende nem de $\vec{r}$ nem de $\vec{R}$, ou seja, é constante. O primeiro membro, por consegüinte, é também constante. Logo,

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\chi(\vec{R})} \vec{\nabla}^2_{\vec{R}} \chi(\vec{R}) = -K \tag{729}$$

com K constante. Isto é a mesma coisa que

$$\vec{\nabla}^2_{\vec{R}} \chi(\vec{R}) = -\frac{2M}{\hbar^2} K \chi(\vec{R}) = -k^2 \chi(\vec{R}) \tag{730}$$

onde pusemos $k^2 = \frac{2M}{\hbar^2} K$. Isto é permitido, com k real, porque (730) pode ser escrita

$$\frac{\vec{P}^2}{2M} \chi(\vec{R}) = K \chi(\vec{R}) \tag{731}$$

com $\vec{P}$ hermiteano. Logo, K é positivo.

Voltando à eq.(730), sua solução é

$$\chi(\vec{R}) = A e^{i\vec{k}.\vec{R}} \tag{732}$$

com $|\vec{k}|^2 = \frac{2M}{\hbar^2} K$. Conclui-se que o centro-de-massa move-se como uma partícula livre em estado de momento bem definido. Existe, portanto, um sistema de referência inercial em que o centro-de-massa está em repouso.

Para $\phi(\vec{r})$ temos agora a equação

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\phi(\vec{r})}\vec{\nabla}^2_{\vec{r}}\phi(\vec{r}) + V(|\vec{r}|) - E = -K \tag{733}$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_{\vec{r}}\phi(\vec{r}) + V(|\vec{r}|)\phi(\vec{r}) = (E-K)\phi(\vec{r}) \tag{734}$$

Desta equação vemos que, àparte o movimento do centro-de-massa, o problema foi reduzido a um problema de uma partícula, de massa μ, que se move sob a ação de um campo que lhe dá uma energia potencial $V(|\vec{r}$. A partir de agora basta reproduzir, *mutatis mutandis*[31], a solução anterior para o átomo de hidrogênio.

Vamos agora ao cálculo prometido acima. Tudo está em escrever $\vec{\nabla}^2_{\vec{r}_1}$ em termos de $\vec{r}$ e $\vec{R}$, a mesma tarefa devendo ser realizada também para $\vec{\nabla}^2_{\vec{r}_2}$. Trabalhando com as componentes ao longo do eixo x já podemos adivinhar a expressão geral. Temos

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X}$$

onde, como é óbvio, x é a componente de $\vec{r}$, e X a componente de $\vec{R}$. Usamos, nesta primeira passagem, a relação

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial x}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial X}$$

Logo,

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X}\right)\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X}\right)$$

ou

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2\frac{m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial x \partial X} + \frac{m_1^2}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

com uma expressão análoga para $\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}$, que é dada por

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2\frac{m_2}{M}\frac{\partial^2}{\partial x \partial X} + \frac{m_2^2}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Portanto,

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{M}\frac{\partial^2}{\partial X^2}$$

que, somada às contribuições análogas das outras componentes, dá o resultado utilizado acima.

[31] Um latinzinho faz sempre bem! Quer dizer, mudando o que deve ser mudado.

27.1 Exercícios

1. Calcule o raio médio ($\langle r \rangle$) do "átomo de hidrogênio muônico", em que o elétron foi substituído por um μ_-, uma partícula que tem as mesma propriedades eletromagnéticas que o elétron, a não ser a massa, que é 480 vezes a massa do elétron.
2. Calcule o espectro, raio médio, e tudo que lhe ocorrer, do *positrônio*, um "átomo" formado por um positron e um elétron. O pósitron tem a mesma massa que o elétron, e a carga igual à do proton. Despreze o fenômeno de aniquilação partícula-anti-partícula.

28 Partículas idênticas

Na mecânica quântica se diz que duas partículas são idênticas se a operação de trocar uma pela outra não tem qualquer efeito físico no sistema ao qual pertencem: não há maneira de realizar uma medida física que detete se tal mudança foi realizada. Para explorar as conseqüências disso de maneira formal, introduzimos o operador P_{12} de troca de partículas. Seja $\psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2)$ uma função de onda do sistema onde incluímos as variáveis de spin, $\vec{s}_i$. O operador de troca atua assim:

$$P_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{s}_2; \vec{r}_1, \vec{s}_1) \tag{735}$$

Se as partículas são verdadeiramente idênticas, o hamiltoniano $\hat{H}$ deve ser simétrico em relação às variáveis de posição e spin das partículas idênticas, de maneira que não haja qualquer mudança na energia do sistema quando a troca ocorre.

Neste caso,

$$P_{12}\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2) = P_{12}\hat{H}\psi(\vec{r}_2, \vec{s}_2; \vec{r}_1, \vec{s}_1) = \hat{H}P_{12}\psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2) \tag{736}$$

ou seja,

$$[P_{12}, \hat{H}] = 0 \tag{737}$$

para todo hamiltoniano simétrico pela troca de partículas idênticas.

Seja $\psi(1, 2)$ uma autofunção do operador P_{12}:

$$P_{12}\psi(1, 2) = \alpha\psi(1, 2) \tag{738}$$

Temos

$$P_{12}\psi(1, 2) = \psi(2, 1) \tag{739}$$
$$P_{12}\psi(2, 1) = \psi(1, 2) \tag{740}$$

logo,

$$\psi(1,2) = \alpha^2 \psi(1,2) \tag{741}$$

de onde se tira que $\alpha = \pm 1$. Logo, as autofunções do operador P_{12} são tais que

$$P_{12}\psi(1,2) = \psi(1,2) \tag{742}$$

ou

$$P_{12}\psi(1,2) = -\psi(1,2) \tag{743}$$

isto é, são as funções pares e ímpares pela troca de um par de partículas idênticas. Como $[P_{12}, \hat{H}] = 0$, o operador $\frac{d}{dt}P_{12} = 0$, e o valor médio de P_{12} é constante, o que se estende para os autovalores . Portanto, o autovalor de P_{12} é uma constante do movimento.

Partículas para as quais a eq.(742) são ditas *bosons* , e satisfazem a estaística de Bose-Einstein; partículas para as quais a eq.(743) é satisfeita são ditas *férmions*, e satisfazem a estatística de Fermi-Dirac. Empiricamente se verifica que os bosons são partículas de spin inteiro, enquanto que os férmions são partículas de spin 1/2, 3/2, etc. Os elétrons são férmions, os fótons são bosons .

28.1 O princípio de Pauli

O tipo de estatística satisfeita por uma partícula tem conseqüências bem definidas sobre seu movimento. Examinemos a função de onda de dois férmions idênticos, e imaginemos que eles ocupassem ambos a mesma posição, tendo o mesmo valor para a componente z do spin. Ou seja, $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ e $\vec{s}_1 = \vec{s}_2$. Então, se a função de onda do sistema for

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_2, \vec{s}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{s}_2; \vec{r}_1, \vec{s}_1) \tag{744}$$

Nas condições acima, teríamos

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_1, \vec{s}_1) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_1, \vec{s}_1) \tag{745}$$

ou

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1; \vec{r}_1, \vec{s}_1) = 0 \tag{746}$$

mostrando que a probabilidade de dois férmions ocuparem o mesmo estado (o estado, aqui, é completamente definido pela posição e pela componente z do spin) é zero. Isto é denominado princípio de exclusão, ou princípio de Pauli. Um exemplo importante é o seguinte: considere dois elétrons movendo-se em um campo de forças, como, por exemplo, no átomo de Hélio. Desprezando a interação entre os elétrons, e denotando por u_1 e u_2 dois estados estacionários

de 1 elétron nesse campo, a função de onda de um estado estacionário admissível seria

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[u_1(\vec{r}_1, \vec{s}_1) u_2(\vec{r}_2, \vec{s}_2) - u_1(\vec{r}_2, \vec{s}_2) u_2(\vec{r}_1, \vec{s}_1) \right] \tag{747}$$

A função de onda (747) satisfaz a propriedade

$$P_{12}\psi = -\psi \tag{748}$$

e se anula identicamente se $u_1 = u_2$. Em contraposição, o "estado" de função de onda

$$\psi' = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[u_1(\vec{r}_1, \vec{s}_1) u_2(\vec{r}_2, \vec{s}_2) + u_1(\vec{r}_2, \vec{s}_2) u_2(\vec{r}_1, \vec{s}_1) \right] \tag{749}$$

que tem a propriedade

$$P_{12}\psi' = \psi' \tag{750}$$

não existe na natureza, assim como nenhum outro que não esteja antissimetrizado. A expressão costumeira desta lei é que *duas partículas idênticas de spin semi-inteiro não podem estar em um estado em que se movem na mesma "órbita" e com os spins paralelos.* Dois elétrons podem estar na mesma "órbita", desde que seus spins sejam anti-paralelos[32].

No átomo de Hélio, se ignorarmos a interação entre os elétrons, tudo se passa como se cada elétron estivesse sob a ação de uma campo coulombiano, e as funções de onda individuais de cada elétron seriam as de um elétron do átomo de Hidrogênio (com a diferença que $Z = 2$). Então, nessa aproximação, no estado fundamental, poderia haver dois elétrons no estado ψ_{100}, um com "spin para cima", o outro com "spin para baixo". O elemento de $Z = 3$ é o Lítio. Na mesma aproximação (de desprezar a interação entre os elétrons), não seria possível adicionar mais um elétron no estado $n = 1$. Este teria de ser acomodado em um estado com $n = 2$. É claro que desprezar a interação entre os elétrons é tanto mais grave quanto mais numerosos eles são, de modo que vamos parar por aqui.

28.1.1 Adição de momento s angulares

O problema é este: dadas duas partículas em estados de momento angular bem definido, qual o valor, ou valores, do momento angular do sistema composto pelas duas? Como a solução é consideravelmente técnica, vamos nos limitar aqui a dar os resultados.

[32] Linguagem de mesa de bar. Corretamente, isto se diria assim: dois elétrons podem estar em estados ψ_{nlm} para os mesmos valores de n, l e m, desde que suas componentes z do spin tenham sinais opostos. Mas não se fala assim num bar...

Seja ψ_{l_1,m_1} o estado de uma das partículas, e ψ_{l_2,m_2} o estado da outra. Isto quer dizer que, se $\hat{\vec{l}}_i^{\,2}$ e $\hat{l}_{iz}$ $(i = 1, 2)$ forem os operadores de momento angular total e componente z do momento angular, teremos

$$\hat{\vec{l}}_1^{\,2}\,\psi_{l_1,m_1} = l_1(l_1+1)\psi_{l_1,m_1} \quad (751)$$

$$\hat{l}_{1z}\psi_{l_1,m_1} = m_1\psi_{l_1,m_1} \quad (752)$$

$$\hat{\vec{l}}_2^{\,2}\,\psi_{l_2,m_2} = l_2(l_2+1)\psi_{l_2,m_2} \quad (753)$$

$$\hat{l}_{2z}\psi_{l_2,m_2} = m_2\psi_{l_2,m_2} \quad (754)$$

Considerando agora o sistema composto, teremos que o momento angular total pode ter todos os valores entre $l_1 + l_2$ e $|l_1 - l_2|$, variando de um em um. Para a componente z do momento angular total, a regra é mais simples: a componente z do momento angular total é a soma algébrica das componentes m_1 e m_2.

Exemplo: dois elétrons em estados de momento angular orbital 0, portanto tendo como momento angular apenas o spin, são considerados como um sistema: em que estado (l, m) se encontram? A resposta é: há duas possibilidades. O momento angular total pode ter qualquer dos valores $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1$,..., até atingir $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}|$, ou seja, os valores possíveis são 1 e 0. Assim, o estado de momento angular do sistema composto será, em geral, uma superposição de um estado de momento angular total 1 com um estado de momento angular total 0. . Para saber mais, temos de olhar para as componentes z dos spins individuais. Se os dois elétrons tiverem spins paralelos, então $m_1 + m_2$ será 1 ou -1. Esses valores são incompatíveis com momento angular total 0, de maneira que, neste caso, pode-se afirmar que os elétrons formam um sistema composto de momento angular total $l = 1$. Se as componentes z tiverem sinais opostos, porém, o momento angular total pode ser tanto $l = 1$ quanto $l = 0$. Um estudo mais detalhado permite determinar as probabilidades, neste caso, de se achar, numa medida de momento angular total, cada um desses valores possíveis.

Para um tratamento completo desta questão, veja [3].

29 O caso quase-clássico

Iniciamos o nosso curso com o estudo do átomo de Bohr, centrado na regra de quantização, para órbitas circulares,

$$L = n\hbar \quad (755)$$

com n inteiro, que dá, para a energia ,

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}\ , \quad (756)$$

a famosa fórmula de Bohr.

Na verdade, (756) é o caso particular, para órbitas circulares, das regras de *Bohr-Sommerfeld*, que podem ser enunciadas assim: seja um sistema periódico descrito por coordenadas generalizadas q_i, $i = 1, \ldots, n$. Então

$$\oint p_i dq_i = n_i h \tag{757}$$

onde h é a constante de Planck, e os n_i são inteiros. No caso do átomo de hidrogênio, o movimento, em órbita circular, pode ser inteiramente descrito pela coordenada angular θ, do par (r, θ) de coordenadas polares no plano da órbita. Como a lagrangeana do sistema é

$$L = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2) - \frac{Ze^2}{r} \tag{758}$$

temos que

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta} = L \tag{759}$$

onde L é o momento angular. Além disso, p_θ é constante, pois a variável θ não aparece na lagrangeana. Então,

$$\oint p_\theta d\theta = \int_0^{2\pi} L d\theta = 2\pi L = nh \tag{760}$$

ou seja,

$$L = n\frac{h}{2\pi} \tag{761}$$

que é a regra de Bohr usual.

Estamos agora muito distantes dessa versão simples de uma mecânica quântica. Órbitas não existem, de modo que a regra de Bohr nem pode ser enunciada, com o vocabulário da mecânica quântica. No entanto,(756) permanece válida, embora obtida de maneira totalmente diferente.

Nesta seção queremos investigar se existem condições em que a regra de Bohr seja aproximadamente válida. Sistemas que satisfazem a essas condições serão chamados *quase-clássicos*[33]. No estilo que temos adotado sistematicamente, estudaremos este problema no contexto dos estados estacionários e, para simplificar, para sistemas unidimensionais.

Uma partícula de massa m possui uma energia potencial $U(x)$. A equação de Schrödinger para estados estacionários é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi \tag{762}$$

[33]O método tratado nesta seção é também conhecido como *Aproximação WKB* (Wentzel, Krames, Brillouin).

que, naturalmente, pode ser escrita como

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + (E-U)\psi = 0 \tag{763}$$

Procuraremos soluções escritas na forma

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma} \tag{764}$$

onde σ é uma função complexa, e tal que

$$|\sigma| \gg \hbar \ . \tag{765}$$

Note-se que, sendo σ complexa, temos

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(\sigma_r + i\sigma_i)} = e^{-\frac{1}{\hbar}\sigma_i} e^{\frac{i}{\hbar}\sigma_r} \tag{766}$$

ou seja, (764) é uma expressão geral para a função de onda. É a condição (765) que nos dirige ao caso que nos interessa, já que é uma realização do limite formal $\hbar \to 0$, supostamente a situação em que a mecânica quântica tende à mecânica clássica (as relações de incerteza inexistem, nesse limite).

Inserindo na eq.(763) a expressão (764), obtemos a seguinte equação para σ (completamente equivalente à equação de Schrödinger):

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)^2 - \frac{i\hbar}{2m}\frac{d^2\sigma}{dx^2} = E - U \tag{767}$$

Vamos agora utilizar a condição (765). Suponhamos que exista a expansão

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2 + \ldots \tag{768}$$

com σ_0, σ_1, σ_2 finitos (ou seja,de módulos muito maiores do que $\hbar$). Então (765) estará garantida desde que $|\sigma_0| \gg \hbar$.

Exemplo: $\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}px}$, a função de onda de um estado estacionário de partícula livre, é tal que

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}px} = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma} \tag{769}$$

de onde segue que

$$\sigma = px \tag{770}$$

A condição (765) é

$$\frac{px}{\hbar} = \frac{\hbar kx}{\hbar} \gg 1 \tag{771}$$

é garantida se $kx \gg 1$. Ela falha, portanto, para $k = 0$.

Utilizando (768) em (767), obtemos

$$\frac{1}{2m}\left[\sigma_0' + \frac{\hbar}{i}\sigma_1' + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \sigma_2' + \ldots\right]^2 - \frac{i\hbar}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left(\sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \ldots\right) = E - U \tag{772}$$

onde a derivação em relação a x é denotada por um $'$. Igualando os coeficientes da potência 0 de $\hbar$, temos

$$\frac{1}{2m}\left(\sigma_0'\right)^2 = E - U(x) \tag{773}$$

que dá

$$\sigma_0 = \pm \int \sqrt{2m(E-U)}dx \tag{774}$$

A relação

$$E = \frac{p^2}{2m} + U$$

permite escrever

$$p(x) = \sqrt{2m(E - U(x))}$$

de maneira que (774) pode ser escrita

$$\sigma_0 = \pm \int p(x)dx \tag{775}$$

Voltando à (772), igualemos os coeficientes da potência 1 de $\hbar$:

$$2\sigma_0'\sigma_1' + \sigma_0'' = 0 \tag{776}$$

Como, de (775),

$$\sigma_0' = p(x)\ ,$$

temos

$$\sigma_1' = -\frac{\sigma_0''}{2\sigma_0'} = -\frac{p'}{2p} \tag{777}$$

ou

$$\sigma_1 = -\frac{1}{2}\log p = \log\frac{1}{\sqrt{p}} \tag{778}$$

Temos, portanto, até esta aproximação,

$$\sigma = \int p(x)dx + \frac{\hbar}{i}\log\frac{1}{\sqrt{p}} \tag{779}$$

ou

$$\psi(x) = \frac{e^{\pm\frac{i}{\hbar}\int p dx}}{\sqrt{p}} \tag{780}$$

Mais precisamente, a solução geral é dada por uma combinação linear das soluções exibidas acima, ou seja,

$$\psi(x) = C_1\frac{e^{\frac{i}{\hbar}\int p dx}}{\sqrt{p}} + C_2\frac{e^{-\frac{i}{\hbar}\int p dx}}{\sqrt{p}} \tag{781}$$

As condições de validade da aproximação quase-clássica são obtidas insistindo-se em que, na equação (767), o segundo termo do primeiro membro seja muito menor que o primeiro isto é:

$$\frac{|\frac{i\hbar}{2m}\frac{d^2\sigma}{dx^2}|}{|\frac{1}{2m}\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)|^2} \ll 1 \tag{782}$$

Isto é equivalente a

$$\hbar\left|\frac{\sigma''}{\sigma'^{\,2}}\right| \ll 1 \tag{783}$$

ou ainda,

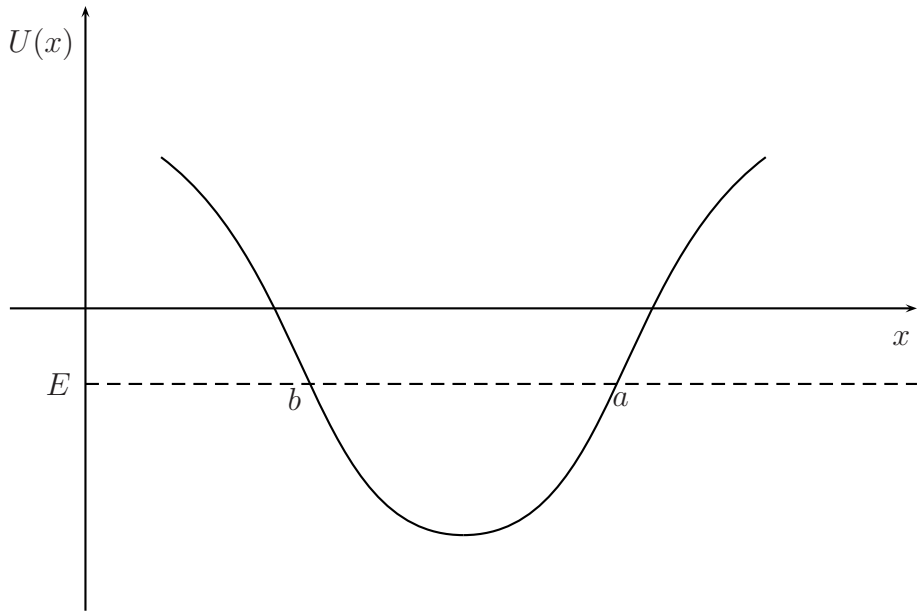
$$\left|\frac{d}{dx}\left(\frac{\hbar}{p(x)}\right)\right| \ll 1 \tag{784}$$

Aqui encontramos mais uma vez uma situação importante em que a aproximação quase-clássica não é válida: quando o momento se anula, a eq.(784) não é satisfeita.

Suponhamos que a nossa partícula possua uma energia potencial $U(x)$, e que sua energia total seja E. Como temos

$$p(x) = \sqrt{2m\left(E - U(x)\right)}$$

vemos que, nos pontos em que $E = U(x)$, $p(x)$ é igual à zero, e a aproximação quase-clássica falha.



Na figura acima vemos os pontos a e b, em que $E = U(x)$, e a aproximação quase-clássica falha. Classicamente são os pontos em que a partícula pára e volta, os "pontos de retorno"'. Nas vizinhanças desses pontos não podemos utilizar a expressão (781). Há uma série de métodos para contornar esta dificuldade. O mais elementar é o seguinte: seja x_0 um ponto de retorno, ou seja, $E - U(x_0) = 0$. A equação de Schrödinger é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + (U(x) - E)\,\psi(x) = 0 \tag{785}$$

Expandindo a função $F(x) \equiv U(x) - E$ em torno do ponto x_0, temos

$$F(x) = F(x_0) + (x - x_0)F'(x_0) \tag{786}$$

com $F(x_0) = 0$. Como $F(x_0) = 0$, temos

$$U(x) - E = (x - x_0)U'(x_0) \tag{787}$$

Logo, nas vizinhanças do ponto de retorno, a equação de Schrödinger é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U'(x_0)(x - x_0)\psi(x) = 0 \tag{788}$$

que é a equação de Schrödinger para uma partícula sobre a ação de uma força constante. Mas esta equação pode ser resolvida exatamente (veja Apêndice), de maneira que podemos proceder assim: a uma certa (pequena) distância do

ponto de retorno, usamos a função de onda quase-clássica. Mais para perto do ponto de retorno, usamos a solução exata (788). Tudo o que precisamos fazer é achar, dentre as soluções de (788),aquela que se acopla continuamente com a solução semi-clássica.

Este método utiliza funções transcendentes (a função de Airy, por exemplo), e um pouco de análise complexa, o que está acima do nível deste curso. Assim, sendo, limitar-nos-emos a enviar o leitor ao apêndice, para os detalhes do cálculo, e a dar a regra de transição, lá obtida.

Nas regiões classicamente inacessíveis, temos $E - U(x) < 0$, logo,

$$p(x) = \sqrt{2m(E - U(x))} = i\sqrt{2m(|E - U(x)|)}\,. \tag{789}$$

Uma repetição simples dos cálculos leva a

$$\psi(x) = C_1 \frac{e^{-\frac{1}{\hbar}\int |p(x)|dx}}{\sqrt{|p|}} + C_2 \frac{e^{\frac{1}{\hbar}\int |p(x)|dx}}{\sqrt{|p|}} \tag{790}$$

Temos,portanto,

$$\psi(x) = C_1 \frac{e^{\frac{i}{\hbar}\int pdx}}{\sqrt{p}} + C_2 \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}\int pdx}}{\sqrt{p}} \qquad E > U(x) \tag{791}$$

$$\psi(x) = C_1 \frac{e^{-\frac{1}{\hbar}\int |p(x)|dx}}{\sqrt{|p|}} + C_2 \frac{e^{\frac{1}{\hbar}\int |p(x)|dx}}{\sqrt{|p|}} \qquad E < U(x) \tag{792}$$

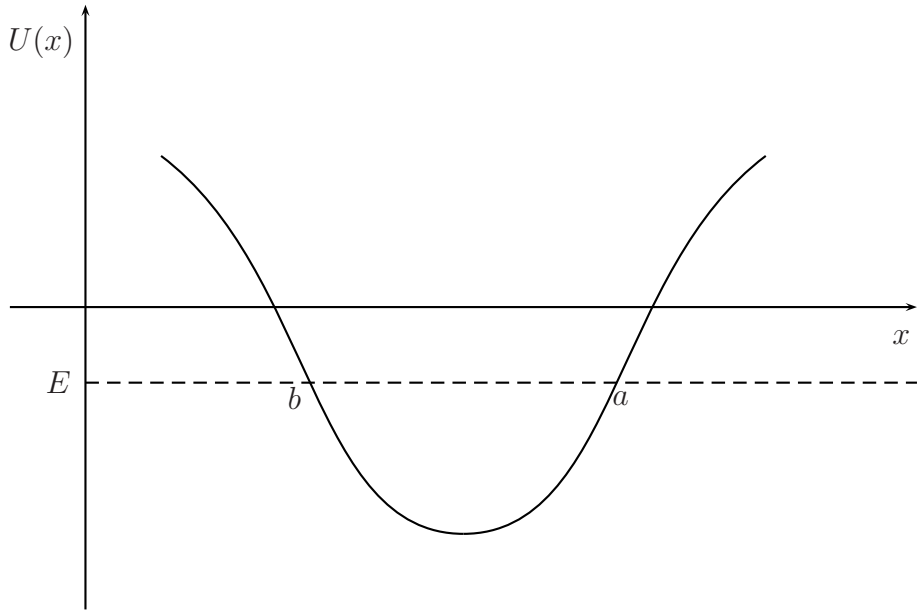
29.1 Regra de transição

Vamos nos limitar a enunciar a regra de transição, ilustrando-a com exemplos.

Seja $x = a$ um ponto de retorno, ou seja, tal que $E = U(a)$. Então,

$$\begin{aligned} \frac{C}{2\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar}|\int_a^x pdx|} &\rightarrow \frac{C}{\sqrt{p}} \cos\left\{\frac{1}{\hbar}\left|\int_a^x pdx\right| - \frac{\pi}{4}\right\} \\ E < U(x) &\rightarrow E > U(x) \end{aligned} \tag{793}$$

29.2 Exemplo



A figura acima mostra um poço de potencial e os pontos, b e a, de retorno de uma partícula de massa m e energia E.

Considere o ponto de retorno a. À sua direita a função de onda deve decrescer exponencialmente, já que se trata de uma região classicamente proibida, com $E < U(x)$. Dentre as soluções de (794), a que nos serve é escrita

$$\frac{C}{2\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p| dx} ,$$

logo, à esquerda de a, teremos

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p}} \cos\left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^x p \, dx - \frac{\pi}{4} \right\} \tag{794}$$

Passemos ao ponto de retorno b. À sua esquerda temos uma região classicamente proibida. Devemos, então, ter uma função de onda que, à medida que nos aprofundamos nessa região (isto é, à medida que x se torna mais e mais negativo), decresce exponencialmente. Dentre as catalogadas em (794) a que tem essas propriedades é

$$\frac{C}{2\sqrt{|p|}} e^{-\frac{1}{\hbar}\left|\int_b^x p \, dx\right|} = \frac{C}{2\sqrt{|p|}} e^{\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p| dx} \tag{795}$$

logo, a função de onda à direita de b será

$$\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{p}} \cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_b^x p\, dx - \frac{\pi}{4}\right\} \tag{796}$$

Conseqüentemente temos, na região $b \leq x \leq a$, as expressões (794) e (796) para a função de onda. Essas duas expressões devem então coincidir:

$$\frac{C}{\sqrt{p}} \cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_b^x p\, dx - \frac{\pi}{4}\right\} = \frac{C'}{\sqrt{p}} \cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\, dx - \frac{\pi}{4}\right\} \tag{797}$$

Tomando $x = a$, obtemos

$$C \cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_b^a p\, dx - \frac{\pi}{4}\right\} = C' \cos\frac{\pi}{4} \tag{798}$$

que leva a

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar}\int_b^a p\, dx &= (n + 1/2)\pi \\ C &= (-1)^n C' \end{aligned} \tag{799}$$

A regra de Bohr-Sommerfeld contém uma integral num circuito fechado. Neste caso, isto seria

$$\oint p\, dx = 2\int_b^a p\, dx = (n + 1/2)2\pi\hbar = (n + 1/2)h \tag{800}$$

Obtemos uma relação que coincide com a regra de Bohr para grandes valores de n, quando se pode desprezar o termo $1/2$.

29.3 Exemplo: oscilador harmônico

Neste caso a energia potencial é

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

e

$$p(x) = \sqrt{2m\left(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)} \tag{801}$$

Os pontos de retorno acontecem quando a energia coincide com a energia potencial, isto é

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

o que acontece para $x = \pm\frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{2E}{m}}$. A integral que aparece em (799) é

$$\int p\, dx = \int_{-\frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{2E}{m}}}^{\frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{2E}{m}}} \sqrt{2mE - m^2\omega^2x^2}dx = \frac{\pi E}{\omega} \tag{802}$$

e temos, então,

$$\frac{\pi E}{\omega} = (n + 1/2)\pi\hbar \tag{803}$$

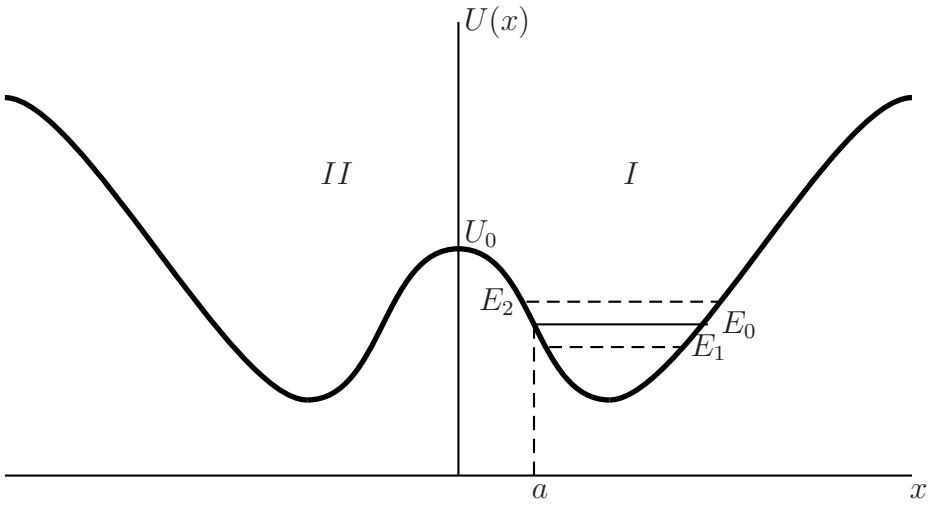
ou

$$E = (n + 1/2)\hbar\omega\ , \tag{804}$$

em completa coincidência com o resultado exato!

30 O poço duplo.

A energia potencial $U(x)$ consiste de dois poços de potencial simétricos, separados por uma barreira. Na figura abaixo os poços são as regiões I e II, e a barreira tem altura U_0. Se a barreira fosse impenetrável, haveria níveis de energia relativos ao movimento da partícula em um ou outro dos dois poços, ou seja, duas famílias de níveis iguais, uma em cada poço. O fato de que o tunelamento através da barreira existe na mecânica quântica faz com que cada um dos níveis relativos ao movimento em um dos poços se separe em dois níveis próximos, correspondendo agora a estados da partícula em que ela está nos dois poços.



A determinação deste desdobramento de níveis é simples no caso em que se pode usar a aproximação quase clássica. É o que faremos agora. Uma

solução aproximada da equação de Schrödinger para a energia potencial $U(x)$, desprezando a probabilidade de passagem pela barreira, pode ser construída com a função quase-clássica $\psi_0(x)$, que descreve o movimento com uma certa energia E_0 em um dos poços (digamos, o poço I), e que é exponencialmente decrescente em ambos os lados do poço I. A normalização aproximada desta função é

$$\int_0^\infty \psi_0^2 dx = 1 \tag{805}$$

Portanto, para ψ_0, temos satisfeita a equação de Schrödinger

$$\frac{d^2\psi_0}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - U(x)\right)\psi_0(x) = 0 \tag{806}$$

no seguinte sentido: para $x < 0$ a equação é aproximadamente satisfeita porque, tanto $\psi_0(x)$ quanto sua derivada segunda, nesta região, são aproximadamente nulas. Estaremos usando, sem mencionar mais, os seguintes fatos: no caso de um sistema unidimensional confinado, isto é, impedido de alcançar o infinito, a função de onda pode ser tomada como real, e os níveis de energia não são degenerados. O produto $\psi_0(x)\psi_0(-x)$, para $x > 0$, é desprezível. O potencial como um todo é simétrico. A equação de Schrödinger

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - U(x)\right)\psi(x) = 0 \tag{807}$$

permanece válida quando se troca x por $-x$. Logo, se $\psi(x)$ é uma função de onda, $\psi(-x)$ também o é, para o mesmo valor de E. Como não há degenerescência, temos

$$\psi(-x) = e^{i\alpha}\psi(x) \;\text{ para }\; \alpha \;\text{ real} \tag{808}$$

Logo,

$$\psi(x) = e^{i\alpha}\psi(-x) = e^{2i\alpha}\psi(x) \tag{809}$$

e portanto $e^{2i\alpha} = 1$, de onde segue que $\alpha = n\pi$. Temos, em conseqüência,

$$\psi(-x) = \psi(x) \tag{810}$$

ou

$$\psi(-x) = -\psi(x) \tag{811}$$

As autofunções da energia deste sistema são, portanto, funções pares ou ímpares de x. Isto é uma conseqüência de que $U(-x) = U(x)$. As funções de onda corretas, na aproximação quase-clássica, são obtidas construíndo, a partir de ψ_0, as funções ψ_1, simétrica, e ψ_2, anti-simétrica:

$$\psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_0(x) + \psi_0(-x)\right] \tag{812}$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_0(x) - \psi_0(-x)\right] \tag{813}$$

Note que a função $\psi_0(x)$ não é autofunção do hamiltoniano com a energia potencial $U(x)$, simétrica: é a função de onda que teríamos de a barreira fosse impenetrável. Tanto que $\psi_0(-x)$ é desprezível, enquanto que $\psi_0(x)$ não o é. De novo, como os níveis não são degenerados, devemos ter energia s diferentes para ψ_1 e ψ_2. Sejam

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E_1 - U(x)\right)\psi_1(x) = 0 \tag{814}$$

a equação de Schrödinger para ψ_1, e

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E_2 - U(x)\right)\psi_2(x) = 0 \tag{815}$$

aquela para ψ_2. Multiplicando (806) por ψ_1 e (814) por ψ_0 e subtraíndo, temos

$$\psi_1\psi_0'' - \psi_0\psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E_0 - E_1\right)\psi_0\psi_1 = 0 \tag{816}$$

ou

$$\frac{d}{dx}\left(\psi_1\psi_0' - \psi_0\psi_1'\right) = \frac{2m}{\hbar^2}\left(E_1 - E_0\right)\psi_0\psi_1 \tag{817}$$

Integrando de 0 a ∞:

$$\int_0^\infty dx \frac{d}{dx}\left(\psi_1\psi_0' - \psi_0\psi_1'\right) = \frac{2m}{\hbar^2}\left(E_1 - E_0\right)\int_0^\infty dx\psi_0\psi_1 \tag{818}$$

$$\begin{aligned}\left(\psi_1\psi_0' - \psi_0\psi_1'\right)_0^\infty &= \frac{2m}{\hbar^2}\left(E_1 - E_0\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\int_0^\infty dx\psi_0\left(\psi_0(x) + \psi_0(-x)\right) \qquad (819)\\ &\approx \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - E_0)\frac{1}{\sqrt{2}}\int_0^\infty \psi_0^2\end{aligned}$$

onde usamos o fato de $\psi_0(x)\psi_0(-x)$ ser muito pequeno. Lembrando que as funções que aparecem no primeiro membro se anulam no infinito, temos

$$\psi_0(0)\psi_1'(0) - \psi_1(0)\psi_0'(0) = \frac{m}{\sqrt{2}\hbar^2}(E_1 - E_0) \tag{820}$$

Seja $f(x)$ uma função par. Então,

$$f(-x) = f(x) \tag{821}$$

Consideremos agora a função $\frac{df(x)}{dx}$. Trocando x por $-x$,

$$\frac{df(x)}{dx} \to -\frac{df(-x)}{dx} \tag{822}$$

Logo,

$$\frac{df(-x)}{dx} = -\frac{df(x)}{dx} \tag{823}$$

ou seja, se f é par, f' é ímpar.

Voltando à (820),

$$\psi_1(0) = \frac{1}{[}\sqrt{2}\left[\psi_0(0) + \psi_0(0)\right] = \sqrt{2}\psi_0(0) \tag{824}$$

enquanto

$$\psi_1' = 0 \ , \tag{825}$$

levando a

$$E_1 - E_0 = -\frac{\hbar^2}{m}\psi_0(0)\psi_0'(0) \tag{826}$$

Repetindo agora o cálculo com ψ_2 e ψ_0, obtemos, ao longo dos mesmos passos,

$$E_2 - E_0 = \frac{\hbar^2}{m}\psi_0(0)\psi_0'(0) \tag{827}$$

Subtraíndo, obtemos

$$E_2 - E_1 = \frac{2\hbar^2}{m}\psi_0\psi_0'(0) \tag{828}$$

Um cálculo mais refinado leva ao resultado

$$E_2 - E_1 = Ce^{-\frac{1}{\hbar}\int_{-a}^{a}|p|dx} \tag{829}$$

onde C é uma constante, e $-a$ e a são indicados na figura. A eq.(829) torna explícito o papel do tunelamento na separação dos níveis de energia .

31 Sistemas de dois níveis

Embora os sistemas da natureza tenham, em geral, um grande número de níveis, há situações em que apenas dois deles são relevantes. Um exemplo importante é este: uma onda eletromagnética, monocromática, de freqüência $\omega + \epsilon$ (com $\epsilon/\omega \ll 1$) incide sobre um átomo (de infinitos níveis de energia), que tem, entre eles, dois de energia s tais que $E_1 - E_2 = \hbar\omega$. A freqüência da onda é muito próxima da diferença de níveis dividida por $\hbar$. Mostramos anteriormente que, neste caso, apenas os níveis E_1 e E_2 participam do processo, sendo, os outros, "espectadores", que podem, para este fim específico, ser ignorados.

Nesta seção vamos estudar sistemas idealizados que têm somente dois níveis de energia . Supondo que esses níveis não sejam degenerados, conclui-se que todo conjunto completo e linearmente independente de vetores de estado deste sistema possui apenas dois elementos: o conjunto de todos os estados forma, com as operações usuais de adição e multiplicação por um número complexo, um espaço vetorial complexo de dimensão 2, e o hamiltoniano, bem como todos os operadores lineares, podem ser representados por matrizes complexas 2×2.

A equação de Schrödinger é escrita

$$i\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = H\chi \tag{830}$$

e, supondo-se que o hamiltoniano não dependa explicitamente do tempo, pode-se-a integrar formalmente, obtendo

$$\chi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\chi(0) \ . \tag{831}$$

Por causa da simplicidade do sistema, é possível escrever explicitamente o operador $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)$. Os autoestados da energia , $|E_1\rangle$ e $|E_2\rangle$ satisfazem as equações

$$H|E_1\rangle = E_1|E_1\rangle \tag{832}$$
$$H|E_2\rangle = E_2|E_2\rangle \tag{833}$$

e todo estado χ pode ser expandido em termos deles[34]:

$$\chi(t) = |\chi(t)\rangle = \left(|E_1\rangle\langle E_1| + |E_2\rangle\langle E_2|\right)|\chi(t)\rangle \tag{834}$$

[34]Como é usual entre os físicos, estaremos, indiferentemente, denotando o estado por χ ou $|\chi\rangle$. Em geral usa-se esta última forma quando se vai fazer uso de algum dos truques da genial notação de Dirac

$$= \langle E_1|\chi(t)\rangle|E_1\rangle + \langle E_2|\chi(t)\rangle|E_2\rangle = C_1(t)|E_1\rangle + C_2(t)|E_2\rangle \quad (835)$$

Uma função $f(H)$ do hamiltoniano é definida assim:

$$f(H)|\chi(t)\rangle = C_1(t)f(H)|E_1\rangle + C_2(t)f(H)|E_2\rangle = C_1(t)f(E_1)|E_1\rangle + C_2(t)f(E_2)|E_2\rangle \quad (836)$$

Usando-se esta operação mostra-se facilmente que

$$f(H) = f(E_1)\frac{E_2\hat{1} - \hat{H}}{E_2 - E_1} + f(E_2)\frac{E_1\hat{1} - \hat{H}}{E_1 - E_2} \quad (837)$$

que, usada para o operador de evolução temporal, dá:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} &= \frac{1}{E_2 - E_1}\left(E_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} - E_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t}\right) \quad (838) \\ &+ \frac{\hat{H}}{E_2 - E_1}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} - e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t}\right) \end{aligned}$$

De posse deste resultado, podemos formular a pergunta: suponhamos que o sistema se encontre, em $t = 0$, em um estado $|\chi(0)\rangle$. Qual é a probabilidade de que, decorridos t segundos, ele permanecer no mesmo estado?

Se, em $t = 0$, o estado é $\chi(0)$, teremos, no instante t,

$$\chi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\chi(0) \quad (839)$$

e, usando a expressão acima,

$$\chi(t) = \frac{\chi(0)}{E_2 - E_1}\left(E_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} - E_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t}\right) + \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} - e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t}}{E_2 - E_1}\hat{H}\chi(0) \quad (840)$$

Seja

$$\chi(0) = C_1|E_1\rangle + C_2|E_2\rangle \quad (841)$$

então,

$$\begin{aligned} \chi(t) &= \frac{C_1|E_1\rangle + C_2|E_2\rangle}{E_2 - E_1}\left(E_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} - E_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t}\right) \quad (842) \\ &= \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} - e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t}}{E_2 - E_1}\left(C_1 E_1|E_1\rangle + C_2 E_2|E_2\rangle\right) \end{aligned}$$

A probabilidade de o sistema, em t, estar no mesmo estado, é obtida assim: existe uma base do espaço dos estados formada por $|\chi(0)\rangle$ e outros estados, ortogonais a ele. Expandimos $|\chi(t)\rangle$ nesta base:

$$|\chi(t)\rangle = a(t)|\chi(0)\rangle + \ldots \quad (843)$$

A probabilidade pedida é $|a(t)|^2$. Ora,

$$\langle\chi(0)|\chi(t)\rangle = a(t)\langle\chi(0)|\chi(0)\rangle = a(t)\ . \tag{844}$$

Logo, a probabilidade é $|\langle\chi(0)|\chi(t)\rangle|^2$. Vamos calcular $\langle\chi(0)|\chi(t)\rangle$, a *amplitude de probabilidade*. Usando (839), temos

$$\begin{aligned}\langle\chi(0)|\chi(t)\rangle &= \frac{1}{E_2-E_1}\left(E_2e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t}-E_1e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}\right) \\ &+ \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}-e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t}}{E_2-E_1}\langle\chi(0)|\hat{H}|\chi(0)\rangle\end{aligned} \tag{845}$$

Como

$$\langle\chi(0)|\hat{H}|\chi(0)\rangle = \left(C_1^*\langle E_1| + C_2^*\langle E_2|\right)\hat{H}\left(C_1|E_1\rangle + C_2|E_2\rangle\right) = |C_1|^2E_1 + |C_2|^2E_2$$

Então,

$$\begin{aligned}\langle\chi(0)|\chi(t)\rangle &= \frac{1}{E_2-E_1}\left(E_2e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t}-E_1e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}\right) \\ &+ \left(|C_1|^2E_1+|C_2|^2E_2\right)\frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}-e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t}}{E_2-E_1}\end{aligned} \tag{846}$$

Suponhamos que $|C_1|^2 = 1$ e $|C_2|^2 = 0$. Então, após uma álgebra simples,

$$\langle\chi(0)|\chi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} \tag{847}$$

logo,

$$|\langle\chi(0)|\chi(t)\rangle|^2 = 1 \tag{848}$$

isto é, um sistema que está num estado estacionário permanece nele (daí se chamar estacionário!).

É fácil mostrar que os estados estacionários são os únicos que possuem esta propriedade. De fato, se

$$\chi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\chi(0) \tag{849}$$

$$\chi(0) = C_1|E_1\rangle + C_2|E_2\rangle \tag{850}$$

$$|\chi(t)\rangle = C_1e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t}|E_1\rangle + C_2e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t}|E_2\rangle \tag{851}$$

$$\langle\chi(0)|\chi(t)\rangle = |C_1|^2e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t} + |C_2|^2e^{-\frac{i}{\hbar}E_2t} \tag{852}$$

$$|\langle\chi(0)|\chi(t)\rangle|^2 = |C_1|^4 + |C_2|^4 + 2|C_1|^2|C_2|^2\cos\frac{1}{\hbar}(E_1-E_2)t \tag{853}$$

Para que $|\langle\chi(0)|\chi(t)\rangle|^2 = 1$ para todo t, temos de ter ou $C_1 = 0$ ou $C_2 = 0$. Em qualquer dos casos o outro coeficiente é de módulo 1, pois $|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$. Logo, $\chi(0) = |E_1\rangle$ ou $\chi(0) = |E_2\rangle$.

Tomemos agora uma base arbitrária do espaço dos estados, formada por $|\phi_1\rangle$ e $|\phi_2\rangle$. O estado $|\chi(t)\rangle$ é expandido, nesta base, como

$$|\chi(t)\rangle = (|\phi_1\rangle\langle\phi_1| + |\phi_2\rangle\langle\phi_2|)\,|\chi(t)\rangle = \langle\phi_1|\chi(t)\rangle|\phi_1\rangle + \langle\phi_2|\chi(t)\rangle|\phi_2\rangle \quad (854)$$

Introduzindo a notação

$$\chi_i(t) \equiv \langle\phi_i|\chi(t)\rangle\ ,$$

temos

$$|\chi(t)\rangle = \chi_1(t)|\phi_1\rangle + \chi_2(t)|\phi_2\rangle \quad (855)$$

A equação de Schrödinger é

$$i\hbar\frac{\partial|\chi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\chi(t)\rangle = \chi_1(t)\hat{H}|\phi_1\rangle + \chi_2(t)\hat{H}|\phi_2\rangle \quad (856)$$

e, tomando os produtos escalares com $|\phi_i\rangle$,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\phi_1|\chi(t)\rangle = \chi_1(t)\langle\phi_1|H|\phi_1\rangle + \chi_2(t)\langle\phi_1|H|\phi_2\rangle \quad (857)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\phi_2|\chi(t)\rangle = \chi_1(t)\langle\phi_2|H|\phi_1\rangle + \chi_2(t)\langle\phi_2|H|\phi_2\rangle \quad (858)$$

Denotando $\langle\phi_i|H|\phi_j\rangle$ por H_{ij}, temos

$$i\hbar\frac{\partial\chi_1}{\partial t} = H_{11}\chi_1 + H_{12}\chi_2 \quad (859)$$

$$i\hbar\frac{\partial\chi_2}{\partial t} = H_{21}\chi_1 + H_{22}\chi_2 \quad (860)$$

Para estados estacionários, $H_{12} = H_{21} = 0$. Logo, os elementos de matriz H_{21} e H_{12} promovem as transições entre estados.

De fato, seja $|\phi_1\rangle$ um dos estados da base.

$$|\phi_1(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}|\phi_1\rangle \quad (861)$$

$$= \frac{|\phi_1\rangle}{E_2 - E_1}\left(E_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t} - E_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t}\right) + \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} - e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t}}{E_2 - E_1}\hat{H}|\phi_1\rangle \quad (862)$$

Qual é a probabilidade de que, em algum t, o sistema se encontre em $|\phi_2\rangle$? A amplitude é dada por

$$\langle\phi_2|\phi_1(t)\rangle = \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E_2 t} - e^{-\frac{i}{\hbar}E_1 t}}{E_2 - E_1}\langle\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle \quad (863)$$

Não há transição se $H_{21} = 0$.

As equações (863) são as Eqs.(8.43) do Volume III das "Feynman Lectures on Physics", que as utiliza para um grande número de aplicações interessantes. Vamos fazer o mesmo.

32 A molécula da amônia

A molécula de amônia, NH_3, é formada por três átomos de hidrogênio e um de nitrogênio, dispostos nos vértices de uma pirâmide, como mostra a figura. Esta molécula pode ser excitada de muitos modos: pode ser posta a girar, por exemplo, em torno de um eixo passando pelo nitrogênio e perpendicular à base oposta, que é um eixo de simetria, ou pode-se também excitar seus muitos modos normais de vibração. Aqui vamos considerar uma transição que é particularmente interessante porque não pode existir classicamente. Na física clássica, as duas configurações exibidas acima só podem se transformar uma na outra por rotação da molécula. Na mecânica quântica, porém, o nitrogênio pode *tunelar* para o outro lado, uma transição que não pode existir classicamente. Como problema análogo, considere o poço duplo mostrado na figura abaixo. Para energia s como E_0, classicamente, o problema se reduz a um único poço. Ou seja, para energia inferiores a V_m, classicamente, temos dois poços independentes. Se o potencial for simétrico, teremos os mesmos níveis de energia de um de do outro lado da barreira.

Na mecânica quântica, porém, existe o tunelamento entre os dois poços. Em conseqüência disso, os níveis de energia *individuais* dos poços deixarão de existir, e aparecerão níveis do *poço duplo*.

33 A Mecânica Quântica Relativista

33.1 Introdução

Estas notas reproduzem parte das transparências apresentadas no curso de verão de 2003 do Instituto de Física da USP. A parte relativa à equação de Dirac e à anti-matéria é reproduzida *in toto*. Resolvemos substituir a parte que tratava de neutrinos e do problema solar por indicações à literatura existente, principalmente na internet, que é de facil acesso e excelente qualidade.

Para o estudo do problema dos neutrinos solares, recomendamos o endereço:

`http://www.hep.anl.gov/ndk/hypertext/nuindustry.html`

Muitas outras informações sobre o tema, e sobre física em geral, podem ser encontradas no meu site:

`http://hfleming.com`

O estudo da equação de Dirac na linha aqui apresentada encontra-se em Sakurai, "Advanced Quantum Mechanics", Addison-Wesley Press
e em
T. D. Lee, "Particle Physics and Introduction to Field Theory".
Um tratamento elementar, mas de qualidade, sobre a física dos neutrinos encontra-se em
C. Sutton, " Spaceship Neutrino"

33.2 A equação de Schrödinger livre

$$\begin{array}{ccc} \vec{p} & \rightarrow & -i\hbar\vec{\nabla} \\ E & \rightarrow & i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t} \\ \dfrac{\vec{p}^2}{2m} & \rightarrow \frac{1}{2m}(-i\hbar\vec{\nabla}).(-i\hbar\vec{\nabla}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 & \\ \dfrac{\vec{p}^2}{2m}\Psi = E\Psi & \rightarrow & -\dfrac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\Psi = i\hbar\dfrac{\partial\Psi}{\partial t} \end{array}$$

33.3 A equação de Klein-Gordon

$$\begin{aligned} E^2 &= \vec{p}^2c^2 + m^2c^4 \\ E^2\Psi &= (\vec{p}^2c^2 + m^2c^4)\Psi \\ -\hbar^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} &= -c^2\hbar^2\vec{\nabla}^2\Psi + m^2c^4\Psi \\ \left(\Box^2 - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right)\Psi &= 0 \end{aligned}$$

A equação de Klein-Gordon é de segunda ordem no tempo, o que cria dificuldades com o postulado básico da Mecânica Quântica que diz que o estado de um sistema está completamente determinado (inclusive em sua evolução) se se conhece a função de onda em um instante qualquer. Além disso, a conservação da probabilidade, expressa pela equação da continuidade

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + div\vec{j} = 0 \tag{864}$$

é satisfeita para

$$\rho = \frac{1}{c}\left(\Psi\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} - \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)$$

$$\begin{aligned} \vec{j} &= c\left(\Psi^*\vec{\nabla}\Psi - \Psi\vec{\nabla}\Psi^*\right) \\ \frac{\partial\rho}{\partial t} + div\ \vec{j} &= 0 \end{aligned}$$

Problemas

1. ρ pode ter qualquer sinal.
2.A equação de Klein-Gordon não é de primeira ordem no tempo.

33.4 A equação de Dirac

Procura-se: equação relativista de primeira ordem no tempo. Uma expressão geral é:

$$\alpha_x\frac{\partial\Psi}{\partial x} + \alpha_y\frac{\partial\Psi}{\partial y} + \alpha_z\frac{\partial\Psi}{\partial z} + \frac{imc}{\hbar}\beta\Psi = \frac{1}{c}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{865}$$

onde α_x, α_y, α_z e β são matrizes quadradas 4x4, e Ψ é uma matriz coluna de 4 elementos.

Exemplo:

$$\alpha_x\Psi = \begin{pmatrix} A & B & C & D \\ E & F & G & H \\ I & J & K & L \\ M & N & O & P \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \partial\Psi_1/\partial x \\ \partial\Psi_2/\partial x \\ \partial\Psi_3/\partial x \\ \partial\Psi_4/\partial x \end{pmatrix} \tag{866}$$

Em termos dos elementos de matriz a equação é:

$$\sum_\sigma\left((\alpha_x)_{\rho\sigma}\frac{\partial\Psi_\sigma}{\partial x} + (\alpha_y)_{\rho\sigma}\frac{\partial\Psi_\sigma}{\partial y} + (\alpha_z)_{\rho\sigma}\frac{\partial\Psi_\sigma}{\partial z} + \frac{imc}{\hbar}(\beta)_{\rho\sigma}\Psi_\sigma\right) = \frac{1}{c}\frac{\partial\Psi_\rho}{\partial t}$$

Todos os elementos das α's e de β devem ainda ser determinados. Para isso vamos impôr a condição que, para cada componente Ψ_ρ, valha a equação de Klein-Gordon, ou seja,

$$\left(\vec{\nabla}^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\Psi_\rho = \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\Psi_\rho$$

A motivação é a seguinte. Considere as equações de Maxwell (escritas no sistema CGS, como todo físico que se preza faz!) na ausência de cargas e

correntes:

$$\begin{aligned} div\vec{B} &= 0 \\ div\vec{E} &= 0 \\ rot\vec{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \\ rot\vec{B} &= \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \end{aligned}$$

É um sistema de equações lineares, de primeiro grau, que mistura as várias componentes de $\vec{E}$ e $\vec{B}$. Tomando o rotacional da última e usando a penúltima, obtemos

$$rot\ rot\vec{B} = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{B}}{\partial t^2}$$

ou

$$\vec{\nabla}\left(\vec{\nabla}.\vec{B}\right) - \vec{\nabla}^2\vec{B} = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{B}}{\partial t^2}$$

que é a mesma coisa que

$$\Box^2 B_\rho = 0$$

para todo ρ. Obtém-se, de modo análogo, que

$$\Box^2 E_\rho = 0$$

para todo ρ.

Ora, a teoria de Maxwell é relativisticamente invariante, e essas duas últimas relações mostram uma propriedade que essas equações devem satisfazer. Mas elas não são senão as equações de Klein-Gordon para $m = 0$. Logo, justifica-se a exigência de que, para cada componente de Ψ, a equação de Klein-Gordon seja satisfeita. Resumindo, se Ψ é uma solução da equação de Dirac, exigiremos que

$$\left(\Box^2 - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right)\Psi_\rho = 0$$

para todo ρ.

33.4.1 Interpretação probabilística

Preliminarmente precisamos de uma interpretação probabilística. Gostaríamos de ter

$$\rho = \sum_\sigma \Psi_\sigma^*\Psi_\sigma$$

por ser esta uma quantidade positiva e que generaliza o $\rho = |\Psi|^2$ da teoria de Schrödinger. Como

$$\int d^3x\rho = 1$$

(se a integral é sobre todo o espaço), teremos

$$\frac{d}{dt}\int \rho d^3x = 0 = \sum_\sigma \int d^3x \left(\frac{\partial \Psi^*_\sigma}{\partial t}\Psi_\sigma + \Psi^*_\sigma \frac{\partial \Psi_\sigma}{\partial t}\right)$$

Da equação de Dirac se tira

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Psi_\rho}{\partial t} = -\sum_\sigma \left(\sum_{k=1}^{3} \alpha^k_{\rho\sigma}\frac{\partial \Psi_\sigma}{\partial x_k} + i\frac{mc}{\hbar}\beta_{\rho\sigma}\Psi_\sigma\right)$$

Inserindo esta na penúltima,

$$\begin{aligned} 0 &= -c\sum_\sigma\sum_\lambda \int d^3x \left(\sum_{k=1}^{3} \alpha^{*k}_{\sigma\lambda}\Psi_\sigma \frac{\partial \Psi^*_\lambda}{\partial x_k} + \frac{imc}{\hbar}\beta^*_{\sigma\lambda}\Psi_\sigma\Psi^*_\lambda\right) \\ &\quad -c\sum_\sigma\sum_\lambda \int d^3x \left(\sum_{k=1}^{3} \alpha^{k}_{\sigma\lambda}\Psi^*_\sigma \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial x_k} - \frac{imc}{\hbar}\beta_{\sigma\lambda}\Psi^*_\sigma\Psi_\lambda\right) \end{aligned}$$

de onde segue que

$$\begin{aligned} \beta^*_{\sigma\lambda} &= \beta_{\lambda\sigma} \\ \alpha^{*k}_{\sigma\lambda} &= \alpha^k_{\lambda\sigma}\ , \end{aligned}$$

ou seja, β e as α's são hermiteanas.

Mais precisamente, temos que, com

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_\sigma \Psi^*_\sigma\Psi_\sigma \\ \vec{j} &= c\,(\Psi^*\vec{\alpha}\Psi) \end{aligned}$$

onde $\vec{\alpha}$ é o "vetor" de componentes $(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$, vale

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div\vec{j} = 0$$

33.4.2 Determinação das matrizes de Dirac

Reescrevendo a equação de Dirac como

$$\alpha^i\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} + \frac{imc}{\hbar}\beta\Psi - \frac{1}{c}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0 \tag{867}$$

(onde o primeiro termo representa uma soma sobre i) e multiplicado à esquerda pelo operador

$$\alpha^j \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{imc}{\hbar}\beta + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}$$

temos, após alguns cancelamentos,

$$\alpha^j\alpha^i \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_j \partial x_i} + \frac{imc}{\hbar}\alpha^j\beta\frac{\partial \Psi}{\partial x_j} + \frac{imc}{\hbar}\beta\alpha^i\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} + \\ -\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\beta^2\Psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = 0$$

Para que isto se reduza a

$$\left(\Box^2 - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right)\Psi = 0$$

devemos ter:

$$\begin{aligned} \beta^2 &= 1 \\ \alpha^i\beta + \beta\alpha^i &= 0 \\ \alpha^i\alpha^j + \alpha^j\alpha^i &= 2\delta_{ij} \end{aligned}$$

Uma solução para essas equações pode ser construída da seguinte maneira: sejam

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

As matrizes de Dirac são matrizes 4x4 definidas, em termos das anteriores, assim:

$$\alpha^k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^k \\ \sigma^k & 0 \end{pmatrix}$$

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

ou, mais explicitamente,

$$\alpha^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

e assim por diante.

33.4.3 Formulação covariante da equação de Dirac

Queremos colocar a equação de Dirac numa forma em que o tempo e as coordenadas apareçam simetricamente. Notação:

$$\begin{aligned} x_1 &= x \\ x_2 &= y \\ x_3 &= z \\ x_4 &= ict \end{aligned}$$

Assim, o invariante relativístico $x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2$ é escrito $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2$, ou $x_\mu x_\mu$, que é a mesma coisa que

$$\sum_{\mu=1}^{4} x_\mu x_\mu$$

A euqção de Dirac é:

$$\alpha^i \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} + \frac{imc}{\hbar}\beta\Psi + \frac{1}{c}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0$$

onde $\alpha^i \frac{\partial \Psi}{\partial x_i}$ é uma abreviação para

$$\sum_{i=1}^{3} \alpha^i \frac{\partial \Psi}{\partial x_i}$$

Multiplicando a equação de Dirac à esquerda por $(-i\beta)$ e introduzindo a notação

$$\begin{aligned} \gamma^4 &= \beta \\ \gamma^k &= -i\beta\alpha^k \end{aligned}$$

para $k = 1, 2, 3$, temos

$$\gamma^i \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} + \frac{mc}{\hbar}\Psi + \beta \frac{\partial \Psi}{\partial (ict)} = 0$$

ou

$$\gamma^\mu \frac{\partial \Psi}{\partial x_\mu} + \frac{mc}{\hbar}\Psi = 0$$

com

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2\delta_{\mu\nu}$$

33.4.4 Corrente de Probabilidade

Seja Ψ uma solução da equação de Dirac. Definindo

$$\overline{\Psi}(x) \equiv \Psi^\dagger(x)\gamma_4$$

Então obtém-se, da equação de Dirac,

$$\frac{\partial \overline{\Psi}}{\partial x_\mu}\gamma_\mu - \frac{mc}{\hbar}\overline{\Psi} = 0$$

O quadrivetor *densidade de corrente de probabilidade*, $j_\mu \equiv i\overline{\Psi}\gamma_\mu\Psi$ é tal que

$$\frac{\partial j_\mu}{\partial x_\mu} = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + div\vec{j}\right) = 0$$

que é a forma 4-dimensional da equação da continuidade.

33.4.5 Soluções especiais: partícula em repouso

Para uma partícula em repouso,

$$p_k \Psi = 0$$

onde p_k é o operador "componente k do momento ". Equivalentemente,

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} = 0$$

para $k = 1, 2, 3$. Logo, para a partícula em repouso,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(t)$$

Com isso, a equação de Dirac fica:

$$\gamma_4 \frac{\partial \Psi}{\partial x_4} = -\frac{mc}{\hbar}\Psi$$

Explicitamente, temos

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{ic}\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_1(t) \\ \Psi_2(t) \\ \Psi_3(t) \\ \Psi_4(t) \end{pmatrix} = -\frac{mc}{\hbar} \begin{pmatrix} \Psi_1(t) \\ \Psi_2(t) \\ \Psi_3(t) \\ \Psi_4(t) \end{pmatrix}$$

Autoestados da energia têm a forma

$$\Psi(t) = \Psi(0)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Logo, para essas funções,

$$\frac{1}{ic} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = -\frac{mc}{\hbar} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Cancelando as exponenciais reduz-se a

$$\frac{E}{\hbar c} \begin{pmatrix} a \\ b \\ -c \\ -d \end{pmatrix} = \frac{mc}{\hbar} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix}$$

Logo,

$$\begin{aligned} E &= mc^2 \\ c &= d = 0 \end{aligned}$$

ou seja, as soluções são

$$\Psi(t) = \begin{pmatrix} a \\ b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}mc^2t}$$

Todas estas podem ser escritas como combinações lineares de

$$\Psi_1(t) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}mc^2t}$$

e

$$\Psi_2(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar}mc^2t}$$

33.4.6 Soluções de energia negativa

Surpreendentemente, porém, a equação

$$\frac{E}{\hbar c}\begin{pmatrix} a \\ b \\ -c \\ -d \end{pmatrix} = \frac{mc}{\hbar}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix}$$

admite a classe de soluções

$$\begin{aligned} E &= mc^2 \\ a &= 0 \\ b &= 0 \end{aligned}$$

como se verifica facilmente. Logo, temos ainda como soluções as combinações lineares

$$\Psi_3(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}mc^2 t}$$

e

$$\Psi_4(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar}mc^2 t}$$

Note que se trata de soluções correspondentes a partículas livres e em repouso. Além das soluções esperadas, com energia $E = mc^2$, encontramos outras, totalmente inesperadas, com *energia de repouso* dada por $E = -mc^2$!

33.4.7 Interação com o campo eletromagnético

Usando, na equação de Dirac

$$\gamma_\mu \frac{\partial \Psi}{\partial x_\mu} + \frac{mc}{\hbar}\Psi = 0$$

o acoplamento mínimo,

$$p_\mu \to p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu$$

(veja <http://fma.if.usp.br/~fleming/eletromag/index.html>).

Como

$$\begin{aligned} p_\mu &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_\mu} \\ A_\mu &\equiv (A_x, A_y, A_z, i\phi) \end{aligned}$$

obtém-se:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{ie}{\hbar c}A_\mu\right)\gamma_\mu\Psi + \frac{mc}{\hbar}\Psi = 0$$

33.5 A anti-matéria

A proposta de Dirac para resolver o problema dos estados de energia negativa é: todos os estados de energia negativa estão preenchidos, e esta situação é o que chamamos vácuo. Isto faz sentido porque os elétrons são férmions, e, como se sabe, "só cabe um férmion em cada estado". Vivemos no meio dos estados de energia negativa mas não os vemos. No entanto, quando um desses elétrons de energia negativa recebe energia suficiente para pular para um estado de energia positiva (esta energia é, no mínimo, $2mc^2$), deixa, no "mar de estados de energia negativa" um buraco, e este é observado (como uma partícula de energia positiva e carga positiva, isto é, oposta à do elétron). Logo, quando um elétron de energia negativa pula para um estado de energia positiva, aparecem duas coisas: o próprio elétron, agora "visível", e o buraco: chama-se isso de produção de um par elétron-pósitron. O buraco deixado pelo elétron é um pósitron, o primeiro exemplo de anti-matéria.

33.5.1 As soluções de onda plana

Estas soluções, que são estados de momento e energia definidos e arbitrários, podem ser obtidas das de repouso por transformações de Lorentz. Vamos nos limitar a apresentar uma tabela delas. É um exercício simples verificar que as expressões a seguir efetivamente satisfazem as equações de Dirac.
Energia positiva:

$$\Psi = \sqrt{\frac{mc^2}{EV}}u^{(1,2)}(\vec{p})e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}.\vec{x}-Et)}$$

$$u^{(1)}(\vec{p}) = \sqrt{\frac{E+mc^2}{2mc^2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{p_3c}{E+mc^2} \\ \frac{(p_1+ip_2)c}{E+mc^2} \end{pmatrix}$$

$$u^{(2)}(\vec{p}) = \sqrt{\frac{E+mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{(p_1 - ip_2)c}{E+mc^2} \\ \frac{-p_3 c}{E+mc^2} \end{pmatrix}$$

Energia negativa:

$$\Psi = \sqrt{\frac{mc^2}{|E|V}} u^{(3,4)}(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}.\vec{x} + |E|t)}$$

$$u^{(3)}(\vec{p}) = \sqrt{\frac{|E|+mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} \frac{-p_3 c}{|e|+mc^2} \\ \frac{-(p_1+ip_2)c}{|E|+mc^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$u^{(4)}(\vec{p}) = \sqrt{\frac{|E|+mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} \frac{-(p_1-ip_2)c}{|E|+mc^2} \\ \frac{p_3 c}{|E|+mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

33.5.2 A função de onda do buraco

Dada a equação

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} - \frac{ie}{\hbar c} A_\mu\right) \gamma_\mu \Psi + \frac{mc}{\hbar} \Psi = 0 \tag{868}$$

queremos mostrar que, para cada Ψ que a resolve, existe uma Ψ^c que é solução de:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{ie}{\hbar c} A_\mu\right) \gamma_\mu \Psi^c + \frac{mc}{\hbar} \Psi^c = 0$$

com a propriedade

$$\Psi^c = S_c \Psi^*$$

onde S_c é anti-unitário[35]. Vamos determinar S_c. Tomando o complexo-conjugado da equação de Dirac, temos

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{ie}{\hbar c} A_k\right) \gamma_k^* \Psi^* + \left(-\frac{\partial}{\partial x_4} - \frac{ie}{\hbar c} A_4\right) \gamma_4^* \Psi^* + \frac{mc}{\hbar} \Psi^* = 0$$

Aplicando S_c à esquerda, termo a termo, tomando o complexo conjugado e aplicando, à esquerda, $(S_c^*)^{-1}$, obtemos

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_k} - \frac{ie}{\hbar c} A_k\right) (S_c^*)^{-1} \gamma_k^* S_c^* \Psi + \left(-\frac{\partial}{\partial x_4} + \frac{ie}{\hbar c} A_4\right) (S_c^*)^{-1} \gamma_4^* S_c^* \Psi + \frac{mc}{\hbar} \Psi = 0$$

[35] $S_c S_c^\dagger = S_c^\dagger S_c = 1$, mas $S_c(\lambda\Psi) = \lambda^* S_c \Psi$

Para que esta equação reproduza Eq.(868), devemos ter

$$\begin{aligned}(S_c^*)^{-1}\,\gamma_k^* S_c^* &= \gamma_k \\ (S_c^*)^{-1}\,\gamma_4^* S_c^* &= -\gamma_4\end{aligned}$$

A solução é

$$S_c = \gamma_2$$

com $S_c = S_c^* = (S_c^*)^{-1}$. Logo,

$$\Psi^c = \gamma_2 \Psi^*$$

Exemplo:

$$\Psi = \sqrt{\frac{mc^2}{EV}}\, u^1(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}.\vec{x} - Et)}$$

$$\Psi^c = \gamma_2 \Psi^* = -\sqrt{\frac{mc^2}{EV}}\, u^4(-\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(-\vec{p}.\vec{x} + |E|t)}$$

e

$$(\Psi^c)^c = \Psi$$

Assim, dada uma solução Ψ de energia negativa E, Ψ^c é uma solução de energia $(-E)$, positiva, de momento $-\vec{p}$, carga $-e$ e spin no sentido oposto. Trata-se do buraco, que é um pósitron.

34 Apêndice Matemático 1

34.1 Operadores e suas representações matriciais

Seja $\hat{O}$ um operador linear num espaço vetorial E sobre os números complexos. Seja $\{\vec{e}_i\}$, com $i = 1, \ldots, n$, uma base desse espaço, que, portanto, tem dimensão n. Aplicando-se $\hat{O}$ a um elemento da base, por exemplo, $\vec{e}_i$, tem-se um novo vetor do espaço, que pode ser expandido na base dada. Esta expansão é escrita

$$\hat{O}\vec{e}_i = \sum_{j=1}^{n} O_{ji}\vec{e}_j \tag{869}$$

onde os O_{ji} são números complexos, denominados *elementos de matriz* de $\hat{O}$ na base $\{\vec{e}_i\}$.

Seja $\vec{v}$ um vetor qualquer de E, tal que

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^{n} v_i \vec{e}_i \ . \tag{870}$$

Temos

$$\hat{O}\vec{v} = \hat{O}\sum_{i=1}^{n} v_i \vec{e}_i = \sum_{i=1}^{n} v_i \hat{O}\vec{e}_i \tag{871}$$

e, usando (869),

$$\hat{O}\vec{v} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} v_i O_{ji} \vec{e}_j \tag{872}$$

A equação (872) mostra que, de posse dos elementos de matriz de $\hat{O}$, é possível determinar a ação deste operador sobre qualquer vetor. Ou seja, escolhida uma base, o operador pode ser substituído pelo conjunto de seus elementos de matriz. Convenciona-se escrever o conjunto desses elementos de matriz da seguinte forma:

$$O = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & ... & O_{1n} \\ O_{21} & O_{22} & ... & O_{2n} \\ .... & .... & ... & .... \\ O_{n1} & O_{n2} & ... & O_{nn} \end{pmatrix} \tag{873}$$

Uma segunda maneira de ler a eq.(872) é : as componentes do vetor $\hat{O}\vec{v}$ em relação à base dada são os números complexos

$$\left(\hat{O}\vec{v}\right)_j = \sum_{i=1}^{n} O_{ji} v_i \tag{874}$$

Se representarmos os vetores por matrizes coluna cujos elementos são as suas componentes,

$$\vec{v} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ ... \\ v_n \end{pmatrix} \tag{875}$$

podemos representar a ação de um operador sobre um vetor assim:

$$\hat{O}\vec{v} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & ... & O_{1n} \\ O_{21} & O_{22} & ... & O_{2n} \\ .... & .... & ... & .... \\ O_{n1} & O_{n2} & ... & O_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ ... \\ v_n \end{pmatrix} \tag{876}$$

onde, para calcular o segundo membro, usam-se as regras de produtos de matrizes usuais.

O leitor, como exercício, poderá mostrar que a representação matricial do operador $\hat{O}_1\hat{O}_2$, produto dos operadores $\hat{O}_1$ e $\hat{O}_2$, é dada pelo produto,

no sentido de matrizes, das matrizes que representam $\hat{O}_1$ e $\hat{O}_2$, nesta ordem. Recordemos que o produto das matrizes A, de elementos A_{ij} e B, de elementos B_{ij}, é a matriz de elementos

$$(AB)_{ij} = \sum_{k=1}^{n} A_{ik} B_{kj} \tag{877}$$

regra que pode ser obtida facilmente da equação (869).

Seja $\{\vec{f}_i\}$ uma segunda base. Podemos escrever

$$\hat{O}\vec{f}_i = \sum_{j=1}^{n} (O_f)_{ji}\, \vec{f}_j \tag{878}$$

enquanto que, em relação à primeira (para o **mesmo** $\hat{O}$)

$$\hat{O}\vec{e}_i = \sum_{j=1}^{n} (O_e)_{ji}\, \vec{e}_j \tag{879}$$

onde indicamos com O_f e O_e as matrizes que representam $\hat{O}$ nas bases $\{\vec{f}_i\}$ e $\{\vec{e}_i\}$ respectivamente. As matrizes O_f e O_e representam o mesmo operador em bases distintas. Matrizes com esta propriedades são ditas *equivalentes*. O que caracteriza matrizes equivalentes?

34.1.1 Transformações entre bases

Um elemento qualquer da base (f) pode ser expandido na base (e):

$$\vec{f}_i = \sum_m f_{mi} \vec{e}_m \tag{880}$$

e analogamente,

$$\vec{e}_s = \sum_r g_{rs} \vec{f}_r \tag{881}$$

Logo, segue que

$$\vec{e}_s = \sum_r g_{rs} \vec{f}_r = \sum_r g_{rs} \sum_m f_{mr} \vec{e}_m \tag{882}$$

ou

$$\vec{e}_s = \sum_m \left(\sum_r f_{mr} g_{rs} \right) \vec{e}_m \tag{883}$$

de onde segue, imediatamente, que

$$\sum_r f_{mr} g_{rs} = \delta_{ms} \tag{884}$$

Invertendo os papeis das bases (e) e (f), obtém-se, da mesma maneira,

$$\sum_m g_{rm} f_{mi} = \delta_{ri} \tag{885}$$

Seja F a matriz cujos elementos são f_{mi}, e G aquela cujos elementos são g_{rm}. Então as equações (884) e (885) são escritas, respectivamente,

$$FG = 1 \tag{886}$$

e

$$GF = 1 \tag{887}$$

Quando, entre duas matrizes, existe este par de relações, uma é o inverso da outra. Ou seja,

$$G = F^{-1} \tag{888}$$

ou, equivalentemente,

$$F = G^{-1} \tag{889}$$

A condição necessária e suficiente para que uma matriz tenha inverso é que seu determinante seja diferente de zero.

34.1.2 Matrizes equivalentes

Sejam O_f e O_e duas representações matriciais do operador $\hat{O}$, ou seja, duas matrizes equivalentes. Temos

$$\hat{O}\vec{f}_i = \sum_j (O_f)_{ji} \vec{f}_j = \sum_j (O_f)_{ji} \sum_{rl} f_{lj} \vec{e}_l \tag{890}$$

Por outro lado,

$$\hat{O}\vec{f}_i = \hat{O} \sum_m f_{mi} \vec{e}_m = \sum_m f_{mi} \hat{O}\vec{e}_m = \sum_m f_{mi} \sum_l (O_e)_{lm} \vec{e}_l \tag{891}$$

Igualando (890) e (891), temos

$$\sum_j f_{lj} (O_f)_{ji} = \sum_m (O_e)_{lm} f_{mi} \tag{892}$$

ou, na linguagem das matrizes,

$$FO_f = O_e F \tag{893}$$

ou, na forma mais comum,

$$O_e = FO_f F^{-1} \tag{894}$$

Em palavras, duas matrizes A e B são equivalentes se existir uma matriz não-singular (isto é, que tem inversa) F tal que

$$A = FBF^{-1} \tag{895}$$

Uma relação desse tipo entre matrizes A e B é dita também uma transformação de eqüivalência, ou de semelhança. A riqueza de sinônimos revela a idade do problema!

Exercícios:

1. Mostre que, se o operador $\hat{O}$ possui inverso e se a representação matricial dele em uma determinada base é a matriz A, então a representação matricial de $\hat{O}^{-1}$ nesta mesma base é a matriz A^{-1}.

2. Mostre que duas matrizes equivalentes têm o mesmo traço e o mesmo determinante. Por isso essas duas quantidades são ditas *invariantes* de uma matriz.

34.1.3 Autovalores de uma matriz

Sejam $\hat{O}$ um operador linear e $\vec{v} \neq 0$ um vetor tais que

$$\hat{O}\vec{v} = \lambda\vec{v} \tag{896}$$

onde λ é um número complexo. Diz-se que $\vec{v}$ é um autovetor de $\hat{O}$, e que λ é um *autovalor* de $\hat{O}$. A equação acima pode ser escrita assim:

$$\left(\hat{O} - \lambda\hat{1}\right)\vec{v} = 0 \tag{897}$$

Suponhamos que o operador $\hat{O} - \lambda\hat{1}$ tenha inverso, denotado por $\hat{U} = \left(\hat{O} - \lambda\hat{1}\right)^{-1}$. Então, aplicando-se $\hat{U}$ à esquerda de (897), temos

$$\hat{U}\left(\hat{O} - \lambda\hat{1}\right)\vec{v} = \vec{v} = 0 \tag{898}$$

o que é absurdo, pois $\vec{v}$, como autovetor, deve ser não-nulo. Conclui-se que o operador $\left(\hat{O} - \lambda\hat{1}\right)$ é singular, ou seja, não tem inverso. Em conseqüência, suas representações matriciais também não terão inverso.

A versão matricial da eq.(897) é

$$\sum_j \left(O_{ij} - \lambda\delta_{ij}\right) v_j = 0 \tag{899}$$

onde O_{ij} é o elemento ij da matriz O, que representa o operador $\hat{O}$ em alguma base, e δ_{ij} é o elemento ij da matriz que representa o operador $\hat{1}$.

Em conseqüência da conclusão acima, o primeiro membro da eq.(899) deve ser uma matriz singular (sem inverso). Logo, devemos ter

$$det\,(O_{ij} - \lambda\delta_{ij}) = 0 \tag{900}$$

que é uma maneira simplificada de dizer que o determinante da matriz cujo elemento genérico é $O_{ij} - \lambda\delta_{ij}$ é zero.

Esta equação, λ sendo a incógnita, é uma equação algébrica de ordem igual à dimensão n do espaço, ou, o que é o mesmo, igual à ordem da matriz. Em prinípio tem n soluções, mas não necessariamente distintas. Estas soluções são os autovalores do operador, e são também chamadas de autovalores da matriz que representa o operador. A equação (900) é conhecida como *equação secular*.

34.2 Diagonalização de uma matriz

Neste capítulo, diferentemente do que ocorreu nos anteriores, omitiremos os sinais de somatória, usando a convenção de que índices repetidos indicam a soma sobre todos os valores desses índices.

Seja A uma matriz, de elementos A_{ij}, que são números complexos. Seja λ_1 um autovalor da matriz A. Isto quer dizer que existe $\vec{v}$ tal que[36]

$$A\vec{v} = \lambda_1 \vec{v} \tag{901}$$

ou

$$\begin{aligned} A_{11}v_1 + A_{12}v_2 + \ldots + A_{1n}v_n &= \lambda_1 v_1 \\ A_{12}v_1 + A_{22}v_2 + \ldots + A_{2n}v_n &= \lambda_1 v_2 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots &= \ldots\ldots\ldots\ldots \\ A_{1n}v_1 + A_{2n}v_2 + \ldots + A_{nn}v_n &= \lambda_1 v_n \end{aligned} \tag{902}$$

Mais geralmente, seja $\vec{v}_k$ o autovetor correspondente ao autovalor λ_k,

$$A\vec{v}_k = \lambda_k \vec{v}_k \tag{903}$$

Escrevendo a relação acima em componentes, temos

$$\left(A\vec{v}_k\right)_i = \lambda_k \left(\vec{v}\right)_i \tag{904}$$

ou

$$A_{ij}\left(\vec{v}_k\right)_j = \lambda_k \left(\vec{v}_k\right)_i \tag{905}$$

Considere a matriz cujos elementos são

$$\rho_{ik} = \left(\vec{v}_k\right)_i \tag{906}$$

Então

$$A_{ij}\left(\vec{v}_k\right)_j = A_{ij}\rho_{jk} = \lambda_k \rho_{ik} \tag{907}$$

ou, definindo a matriz diagonal Λ, de elementos

$$\Lambda_{ij} = \lambda_j \delta_{ij} \tag{908}$$

$$\left(A\rho\right)_{ik} = \left(\rho\Lambda\right)_{ik} \tag{909}$$

[36]Por abuso de linguagem estamos representando pelo mesmo símbolo, $\vec{v}$, tanto o vetor quanto a matriz coluna que o representa numa base.

ou, como uma equação matricial,

$$A\rho = \rho\Lambda \tag{910}$$

Se a matriz ρ for inversível, isto é, se existir ρ^{-1}, obtemos, aplicando ρ^{-1} à esquerda,

$$\rho^{-1}A\rho = \Lambda \tag{911}$$

A matriz A foi transformada, por uma "transformação de semelhança", numa matriz diagonal. Seja $\hat{A}$ o operador linear que, em relação a uma determinada base, possui a representação matricial A. A equação (911) mostra que, no caso de ρ possuir inversa, existe uma outra base na qual $\hat{A}$ é representado pela matriz diagonal Λ.

Que matriz é ρ? Sejam

$$\vec{v}_k = \begin{pmatrix} v_{k1} \\ v_{k2} \\ \ldots \\ v_{kn} \end{pmatrix} \tag{912}$$

os autovetores de A, para $k = 1 \ldots n$. Seja a matriz construída justapondo-se essas matrizes colunas designada por v. Então

$$v = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{21} & \ldots & v_{n1} \\ v_{12} & v_{22} & \ldots & v_{n2} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ v_{1n} & v_{2n} & \ldots & v_{nn} \end{pmatrix} \tag{913}$$

A matriz ρ é a transposta de v, ou seja,

$$\rho = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \ldots & v_{1n} \\ v_{21} & v_{22} & \ldots & v_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ v_{n1} & v_{n2} & \ldots & v_{nn} \end{pmatrix} \tag{914}$$

Condição necessária e suficiente para que exista ρ^{-1} é que o determinante de ρ seja diferente de zero. Ora, uma condição suficiente para que o determinante de uma matriz seja não-nulo é que suas linhas sejam linearmente independentes. Como as linhas de ρ são os autovetores $\vec{v}_k$, conclui-se que uma condição suficiente para que exista ρ^{-1} é que os autovetores de A sejam linearmente independentes. Um corolário é que, se A é hermiteana, ela é diagonalizavel, pois o conjunto dos autovetores de uma matriz hermiteana forma uma base, o que significa que os autovetores são linearmente independentes.

34.2.1 Exemplo

Diagonalizar a matriz complexa[37]

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} . \tag{915}$$

A equação secular (900) é, neste caso,

$$det\left\{ \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\} = det \begin{pmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} = 0 \tag{916}$$

ou

$$\lambda^2 - 1 = 0 \tag{917}$$

cujas soluções são

$$\lambda = \pm 1 \tag{918}$$

Então a matriz, quando estiver na forma diagonal, será

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \tag{919}$$

Contudo, vamos construir explicitamente a transformação de semelhança que leva A à forma diagonal. Para isso precisamos determinar os autovetores de A. Seus autovalores já foram determinados: são $\lambda_1 = +1$ e $\lambda_2 = -1$. Temos Seja $\vec{v}_i$ o autovetor associado ao autovalor λ_i. Então,

$$A\vec{v}_1 = \lambda_1 \vec{v}_1 \tag{920}$$

$$A\vec{v}_2 = \lambda_2 \vec{v}_2 \tag{921}$$

Denotando o vetor $\vec{v}_i$ pela matriz coluna

$$\begin{pmatrix} (v_i)_1 \\ (v_i)_2 \end{pmatrix}$$

temos, para (920):

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (v_1)_1 \\ (v_1)_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (v_1)_1 \\ (v_1)_2 \end{pmatrix} \tag{922}$$

Realizando o produto de matrizes do primeiro termo, temos

[37] Sim, leitor! Trata-se de uma matriz complexa, embora não pareça. Lembre-se de que 1 é um número complexo, pois pode ser escrito como $1 + i0$!

$$\begin{pmatrix} (v_1)_2 \\ (v_1)_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (v_1)_1 \\ (v_1)_2 \end{pmatrix} \tag{923}$$

Como a igualdade de matrizes implica na igualdade, um a um, dos termos de mesmos índices, temos

$$(v_1)_2 = (v_1)_1 \tag{924}$$

$$(v_1)_1 = (v_1)_2 \tag{925}$$

A solução mais geral dessas equações é a matriz coluna

$$\vec{v}_1 = \begin{pmatrix} a \\ a \end{pmatrix} \tag{926}$$

onde a é qualquer número diferente de zero. Esta ambigüidade era esperada, pois, pela linearidade dos operadores em questão, se $\vec{v}$ é um autovetor correspondendo a um determinado autovalor, qualquer múltiplo não-nulo seu também o é. Uma maneira de levantar a ambigüidade é exigir que o vetor seja normalizado. Isto se faz assim: o produto escalar de $\vec{v}_1$ consigo mesmo é

$$(a^*, a^*) \begin{pmatrix} a \\ a \end{pmatrix} = a^*a + a^*a = 2|a|^2 = 1 \tag{927}$$

Logo, devemos ter $a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (a fase, como sempre, é escolhida arbitrariamente). Portanto,

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{928}$$

Um cálculo análogo leva a

$$\vec{v}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \tag{929}$$

Note-se que

$$\vec{v}_1.\vec{v}_2 = \frac{1}{2}(1,1) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = 0 \tag{930}$$

que mostra que os autovetores são ortogonais, e, portanro, linearmente independentes. A matriz ρ procurada é, então,

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{931}$$

Como $det\rho = -1$, ela possui inversa, que é

$$\rho^{-1} = \rho \tag{932}$$

Resta mostrar que

$$\rho^{-1} A \rho = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{933}$$

De fato,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{934}$$

34.2.2 Exercícios

1.Ache a equação secular (também chamada de equação característica) e os autovalores da matriz

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$$

2. Mostre que a matriz

$$B = \begin{pmatrix} a & h \\ h & b \end{pmatrix}$$

é transformada em uma matriz diagonal

$$C = T_\theta B \left(T_\theta\right)^{-1}$$

onde T_θ é

$$T_\theta = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

e

$$\tan 2\theta = \frac{2h}{a-b}$$

(transformação de Jacobi).

3. Determine os autovalores e autovetores da matriz

$$M = \begin{pmatrix} 2 & -2 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & -1 \end{pmatrix}$$

Resposta: $\lambda_1 = 1$, $\lambda_2 = -2$, $\lambda_3 = 3$.

4. No caso $l = 1$, escreva a representação matricial l_x do operador $\hat{l}_x$ na base em que $\hat{l}_z$ é diagonal. (São os elementos de matriz que calculamos em aula). Determine a transformação de semelhança que diagonaliza l_x e exiba a matriz diagonalizada. Mostre que esta transformação de semelhança "desdiagonaliza" (perdão, Luis de Camões!) a matriz l_z.

35 Apêndice matemático 2

Entre as muitas excelências do grande livro *Quantum Mechanics*, de L. D. Landau e E. M. Lifshitz[3], está o apêndice denominado *Mathematical Appendices*, onde, de uma forma unificada, são tratadas várias das funções especiais necessárias ao longo do texto. Essa unificação é tornada possível pelo uso do método de Laplace, uma genial técnica de resolução de certas equações diferenciais ordinárias inventada pelo grande matemático francês enquanto redigia seu *Théorie analytique des probabilités*.

O método faz uso intenso da integração no plano complexo, o que abre caminho para a utilização do método do ponto sela, para o estudo do comportamento assintótico das soluções. É esta combinação de técnicas que faz com que os métodos apresentados no apêndice citado se destaquem pela elegância e concisão, para não mencionar a potência.

O tratamento dado por Landau é talvez excessivamente breve, o que torna o material do apêndice acessível para poucos. Este artigo pretende, estendendo-se mais longamente sobre o tema, torná-lo acessível a um número maior de estudantes.

Minha principal fonte foi o grande tratado de Edouard Goursat[4], *Cours d'Analyse Mathématique*. Uma exposição mais detalhada e ambiciosa, escrita com a graça de sempre, encontra-se em Hille[5], abundante em notas históricas e aplicações elegantes. Para o método do ponto sela minha referência preferida é Courant, Hilbert[6]. Para saber mais sobre Laplace e seu tratado de probabilidades veja o notável *Dictionary of Scientific Biography*[7] ou, mais especificamente, a biografia de Laplace por Gillispie[8], um dos editores do dicionário citado.

35.1 A equação de Laplace

Laplace, após ter inventado a transformação que leva o seu nome[38], generalizou-a de várias formas. A que nos interessa aqui, uma generalização para o plano complexo, serve para resolver certas equações diferenciais ordinárias muito comuns nas aplicações. São equações da forma

$$(a_0 + b_0 x)y + (a_1 + b_1 x)\frac{dy}{dx} + \ldots + (a_n + b_n x)\frac{d^n y}{dx^n} = 0 \qquad (935)$$

que vamos também, de forma abreviada, denotar por

$$F(y) = 0$$

[38] A famosa transformada de Laplace!

Vamos procurar soluções da forma

$$y = \int_C Z e^{zx} dz \tag{936}$$

onde Z é uma função de z a determinar, e o contorno C, independente de x, também deve ser determinado. Como veremos, a determinação do contorno é parte essencial na construção da solução, e aqui está talvez a principal inovação dessa "transformada de Laplace" complexa. Note-se que

$$\frac{d^k y}{dx^k} = \int_C Z z^k e^{zx} dz$$

Como

$$F(y) = \sum_{k=0}^{n} (a_k + b_k x) \frac{d^k y}{dx^k}$$

temos,

$$F(y) = \int_C Z \sum_{k=0}^{n} (a_k + b_k x) z^k e^{zx} dz$$

ou

$$F(y) = \int_C Z \left(\sum_{k=0}^{n} a_k z^k + b_k z^k x \right) e^{zx} dz$$

ou

$$F(y) = \int_C Z(Qx + P) e^{zx} dz \tag{937}$$

com

$$Q = \sum_{k=0}^{n} b_k z^k$$

e

$$P = \sum_{k=0}^{n} a_k z^k$$

Podemos então escrever $F(y)$ como uma soma de duas integrais:

$$F(y) = \int_C PZ e^{zx} dz + \int_C ZQx e^{zx} dz \tag{938}$$

A segunda dessas integrais pode ser escrita assim:

$$\int_C ZQx e^{zx} dz = \int_C ZQ \frac{d}{dz} e^z x dz = \int_C \frac{d}{dz} \left(ZQ e^{zx} \right) dz - \int_C e^{zx} \frac{d}{dz} \left(ZQ \right) dz \tag{939}$$

Podemos agora escolher o contorno C de tal sorte que a primeira integral do segundo membro se anule. De fato, trata-se da integral de uma derivada; logo, o valor da integral 'e a diferença dos valores do integrando nos dois

extremos. Escolhemos o contorno, então, ou como um contorno fechado, ou como um contorno aberto em cujos dois extremos a função

$$V(z) = ZQe^{zx} \tag{940}$$

tenha o mesmo valor (No caso do contorno fechado isto acontece automaticamente). Com essa escolha de contorno,

$$\int_C ZQxe^{xz}dz = -\int_C e^{xz}\frac{d}{dz}\left(ZQ\right)dz$$

Obtemos assim para a função $F(y)$ a expressão:

$$F(y) = \int_C dz\left(PZ - \frac{d}{dz}(ZQ)\right)e^{xz} \tag{941}$$

Queremos determinar Z de tal forma que $F(y) = 0$. Para tanto, o integrando da Eq.(941) deve se anular. Assim,

$$PZ = \frac{d}{dz}\left(ZQ\right) \quad ou \quad \frac{P}{Q}ZQ = \frac{d}{dz}(ZQ) \tag{942}$$

o que nos leva à equação diferencial

$$\frac{1}{ZQ}\frac{d}{dz}(ZQ) = \frac{P}{Q} \tag{943}$$

Equivalentemente,

$$d\,log(ZQ) = \frac{P}{Q}dz$$

e $log(ZQ) = \int \frac{P}{Q}dz$, ou ainda,

$$ZQ = e^{\int \frac{P}{Q}dz}$$

e, finalmente,

$$Z = \frac{1}{Q}e^{\frac{P}{Q}dz} \tag{944}$$

A solução procurada é então

$$y(x) = \int_C \frac{1}{Q}e^{\int \frac{P}{Q}dz}e^{zx}dz \tag{945}$$

ou, para maior clareza,

$$y(x) = \int_C \frac{1}{Q}e^{\int_a^z \frac{P(t)}{Q(t)}dt}e^{xz}dz \tag{946}$$

onde a é, por exemplo, um dos zeros de $P(t)$.

35.2 O Oscilador Harmônico

Considere a equação

$$\frac{d^2y}{dx^2} - 2x\frac{dy}{dx} + 2ny = 0 \tag{947}$$

que aparece na solução do problema de determinar os estados estacionários do oscilador harmônico. Aqui n é um número qualquer, não necessariamente um inteiro, apesar da notação. Colocando-a na forma

$$(a_0 + b_0x)y + (a_1 + b_1x)\frac{dy}{dx} + (a_2 + b_2x)\frac{d^2y}{dx^2} = 0$$

vemos que

$$b_0 = 0 \quad a_0 = 2n$$

$$b_1 = -2 \quad a_1 = 0$$

$$b_2 = 0 \quad a_2 = 1$$

Temos, então,

$$\begin{aligned} P(z) &= 2n + z^2 \\ Q(z) &= -2z \end{aligned}$$

e

$$Z(z) = \frac{1}{-2z}e^{-\frac{1}{2}\int \frac{z^2+2n}{z}dz}$$

e, como

$$\int dz\frac{z^2+2n}{z} = \frac{z^2}{2} + 2n\log z\ ,$$

$$e^{\int \frac{P}{Q}dz} = e^{-\frac{1}{2}(\frac{z^2}{2}+2n\log z)} = \frac{e^{-\frac{z^2}{4}}}{z^n}$$

Logo,

$$Z(z) = -\frac{1}{2z}\frac{e^{-\frac{z^2}{4}}}{z^n} = -\frac{1}{2}\frac{e^{-\frac{z^2}{4}}}{z^{n+1}} \tag{948}$$

e

$$y(x) = -\int_C \frac{e^{-\frac{z^2}{4}}}{2z^{n+1}}e^{xz}dz \tag{949}$$

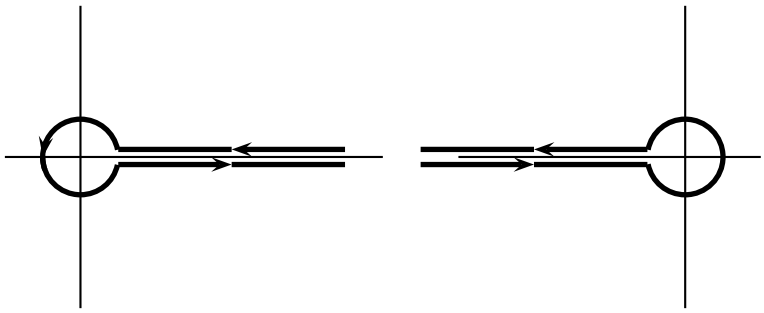
Como estamos calculando uma função de onda, constantes multiplicativas não têm importância. Por isso, simplificamos para

$$y(x) = \int \frac{dz}{z^{n+1}}e^{xz-\frac{z^2}{4}} \tag{950}$$

Passemos agora à determinação do caminho de integração. Como vimos, ele deve ser tal que a função ZQe^{zx} tenha o mesmo valor nos dois extremos. Essa função é, neste caso,

$$ZQe^{zx} = \frac{e^{zx-\frac{z^2}{4}}}{z^n} \tag{951}$$

Por argumentos físicos os casos de interesse são restritos a $n > -\frac{1}{2}$ (Veja nota[39]). Para esses valores os contornos C_1 e C_2 das figuras abaixo são adequados.



Seja $z = X + iY$. O termo dominante no integrando é $e^{-z^2} = e^{-(X^2-Y^2)}e^{i2XY}$. Para Y pequeno em módulo, e^{-X^2} garante que a função V se anula nas extremidades de ambos os contornos.

Se n for um racional não inteiro, a origem $z = 0$ será um ponto de ramificação, e haverá cortes ao longo do eixo real. Se o corte for tomado ao longo do semi-eixo real negativo, o primeiro contorno não é permitido (a curva atravessa o corte). O segundo é aceitável. A integração é complicada, e não garante que $y(x)$ seja um polinômio, como é requerido. Quando n for inteiro, a situação é muito mais simples. Façamos, neste caso, a mudança de variável

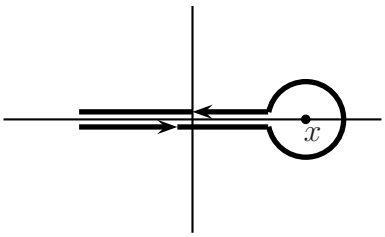
$$z = 2(x - u)$$

onde introduzimos a nova variável complexa u. Uma substituição simples mostra que

$$y(x) = -\frac{e^{x^2}}{2}\int_{C'} \frac{du}{(x-u)^{n+i}} e^{-u^2} \tag{952}$$

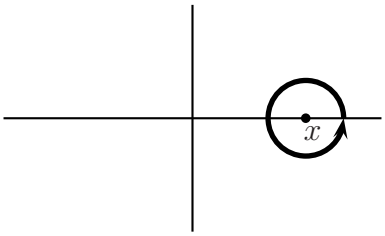
onde o novo contorno C' é descrito na figura abaixo.

[39]Isto quer dizer que as energia s consideradas são positivas, como é o caso para um oscilador harmônico de energia potencial $\frac{1}{2}kx^2$



Que o contorno deve ser este, segue dos seguintes fatos:a transformação é linear; uma transformação linear transforma retas em retas e círculos em círculos[40]; a particular transformação acima inverte o sentido de percurso no contorno e leva pequenos valores da parte imaginária de z em pequenos valores da parte imaginária de u; o ponto $z = 0$ corresponde ao ponto $u = x$ no novo contorno.

Para n inteiro e $x \neq u$ o integrando não tem singularidades. Por isso, o contorno pode ser deformado para



A integral é, então,

$$y(x) = e^{x^2} \oint e^{-u^2} \frac{du}{(u-x)^{n+1}} \tag{953}$$

Ora,

$$\frac{n!}{2\pi i} \oint \frac{e^{-u^2} du}{(u-x)^{n+i}} = \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

onde usamos a fórmula de Cauchy. Portanto,

$$y(x) = e^{x^2} \frac{2\pi i}{n!} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \equiv y_n(x) \tag{954}$$

Mas, uma maneira de definir os polinômios de Hermite é:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

Logo,

$$y_n(x) = K H_n(x) \tag{955}$$

onde K é uma constante arbitrária, a ser determinada posteriormente pela normalização da função de onda.

[40]Bem, transforma círculos em elipses, mas, no caso, a transformação é isotrópica, e transforma círculos em círculos...

35.3 O Campo Uniforme

Nada supera em importância, na gênese da mecânica Newtoniana, o problema da queda livre, seja da maçã, seja da Lua, em seu movimento em redor da Terra. No entanto raramente se vê, num curso de mecânica quântica, esses problemas tratados, nem mesmo no caso simplificado de um campo gravitacional constante. Nesta secção vamos resolver o problema do movimento de um ponto material sob a ação de um campo uniforme: a queda da maçã, se a altura da queda não for muito grande. O método de Laplace para resolver a equação diferencial obtida será essencial.

Uma partícula de massa m (a "maçã")se move sob a ação de um campo uniforme ao longo do eixo x, o que lhe dá uma energia potencial

$$U(x) = -Fx \ .$$

Logo, age sobre ela uma força na direção x, de módulo F. O movimento da partícula é também restrito (por escolha das condições iniciais) ao eixo x.

A equação de Schrödinger para os estados estacionários desse sistema é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} - Fx\psi = E\psi \tag{956}$$

ou

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(Fx + E\right)\psi = 0 \tag{957}$$

É conveniente introduzir a variável adimensional

$$\xi = \left(x + \frac{E}{F}\right)\left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{958}$$

Temos então

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{\frac{2}{3}}\frac{d^2\psi}{d\xi^2}$$

e, após algumas substituições simples,

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \xi\psi = 0 \ , \tag{959}$$

como nova equação de Schrödinger .

Trata-se de uma equação de Laplace. Na notação convencional, temos

$$(a_0 + b_0\xi)y(\xi) + (a_1 + b_1\xi)\frac{dy}{d\xi} + (a_2 + b_2\xi)\frac{d^2y}{d\xi^2} = 0 \tag{960}$$

à qual o método que vimos acima pode ser aplicado. Contudo, para aproveitar os estudos prévios sobre uma função que irá aparecer no problema (a função de Airy), vamos estudar não a equação acima, mas uma estreitamente ligada a ela,

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} - \xi y(\xi) = 0 \tag{961}$$

que é muito conhecida na física-matemática. Se $\Phi(\xi)$ for solução desta equação, $\Phi(-\xi)$ será solução da Eq.(959). A Eq.(961) é escrita, à maneira de Laplace, assim:

$$(a_0 + b_0\xi)y(\xi) + (a_1 + b_1\xi)\frac{dy}{d\xi} + (a_2 + b_2\xi)\frac{d^2y}{d\xi^2} = 0 \tag{962}$$

com $a_0 = 0$, $b_0 = -1$, $a_1 = b_1 = 0$, $b_2 = 0$, $a_2 = 1$. Segue que

$$\begin{aligned} P(z) &= z^2 \\ Q(z) &= -1 \end{aligned}$$

e, como $\frac{P}{Q} = -z^2$,

$$\exp \int \frac{P}{Q} dz = \exp -\frac{z^3}{3} \tag{963}$$

e então

$$y(\xi) = \int_C \exp\left(\xi z - \frac{z^3}{3}\right) dz \tag{964}$$

Como vimos, o contorno de integração deve ser escolhido de maneira que a função

$$V(z) = ZQ = \exp\left(\xi z - \frac{z^3}{3}\right) \tag{965}$$

tenha valores idênticos nos dois extremos. Neste caso tomaremos um contorno que vai ao infinito, sendo os valores de $V(z)$ nos dois extremos iguais a zero. Seja $z = u + iv$. Então

$$\begin{aligned} \exp -\frac{z^3}{3} &= \exp -\frac{1}{3}(u+iv)^3 \\ &= \exp\left(-\frac{1}{3}\{u^3 + 3u^2(iv) + 3u(iv)^2 + (iv)^3\}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{3}u(u^2 - 3v^2\right) \exp\left(-\frac{i}{3}(3u^2v + v^3)\right) \end{aligned}$$

O contorno deve ser tal que a exponencial leve o integrando a zero nos dois extremos. Para isso, devemos ter:

$$\begin{aligned} u &> 0 \\ &e \\ u^2 - 3v^2 &> 0 \\ &ou \\ u &< 0 \\ &e \\ u^2 - 3v^2 &< 0 \end{aligned}$$

Consideremos primeiro o caso $u > 0$. Devemos então ter

$$(u - \sqrt{3}v)(u + \sqrt{3}v) > 0$$

Esta é uma região do plano (u, v) delimitada pelas retas

$$v = \frac{1}{\sqrt{3}}u$$

e

$$v = -\frac{1}{\sqrt{3}}u$$

Na figura abaixo estão representadas essas duas retas. Sobre elas temos $u^2 - 3v^2 = 0$. Uma pequena reflexão com ajuda da figura convencerá o leitor de que a região entre as retas é aquela em que $u^2 - 3v^2 > 0$. A região **I** é aquela em que temos $u^2 - 3v^2 > 0$ e $u > 0$. A região simétrica à tracejada em relação ao eixo v, isto é, a região **II**, é aquela em que temos $u^2 - 3v^2 > 0$ e $u < 0$. Logo, a região em que $u^2 - 3v^2 < 0$ e $u < 0$ é a complementar dessa região **II** no semiplano que contém o eixo real negativo, e é constituída pelas regiões **III** e **IV**. Essas regiões estendem-se ao infinito, embora isto não seja (nem possa ser!) representado na figura. Em princípio o contorno de integração pode começar em qualquer das regiões tracejadas, e terminar em qualquer outra tracejada.

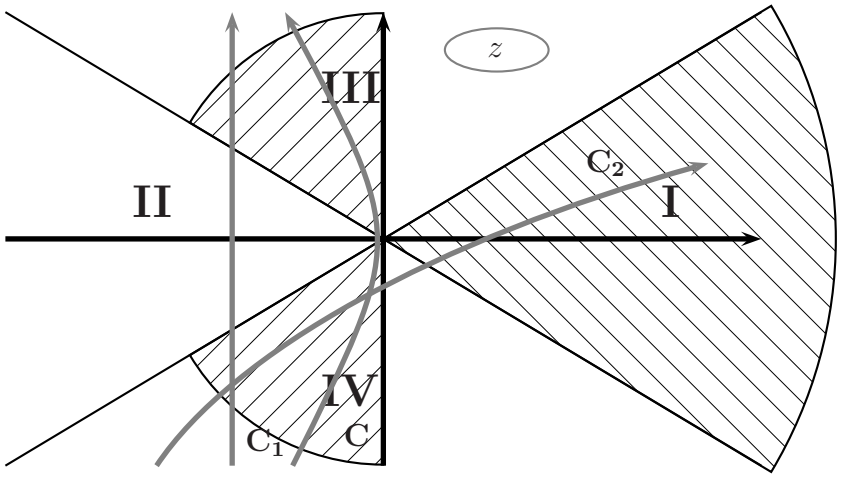


Fig.1
Regiões permitidas

Na figura estão indicados, em cinza, três contornos possíveis: C, C_1 e C_2. Desses, C_2 é problemático, pois se estende na região em que a variável z atinge valores reais e positivos. Então o termo

$$e^{xz}$$

que aparece na expressão de $y(\xi)$, pode, para x grande e positivo, complicar a convergência da integral. Por isso tomamos os contornos que começam na região **IV** e terminam na **III**. Em particular, o caminho C pode ser ao longo do eixo imaginário. Então, tomando $z = iv$,

$$y(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(ixv - \frac{(iv)^3}{3}\right) i dv = i \int_{-\infty}^{\infty} dv \exp\left(ixv + i\frac{v^3}{3}\right) \qquad (966)$$

ou

$$y(\xi) = i \int_{-\infty}^{0} dv \exp\left(ixv + i\frac{v^3}{3}\right) + i \int_{0}^{\infty} dv \exp\left(ixv + i\frac{v^3}{3}\right) \qquad (967)$$

ou ainda

$$y(\xi) = -i \int_{\infty}^{0} dv \exp\left(-ixv - i\frac{v^3}{3}\right) + i \int_{0}^{\infty} dv \exp\left(ixv + i\frac{v^3}{3}\right)$$

e, finalmente,

$$y(\xi) = i \int_{0}^{\infty} dv \cos\left(xv + \frac{v^3}{3}\right) \qquad (968)$$

A função de Airy, bem conhecida na literatura matemática, é definida por

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dv \cos\left(\frac{v^3}{3} + xv\right). \tag{969}$$

Logo,

$$\psi(\xi) = K\Phi(-\xi) \tag{970}$$

35.3.1 Comportamento Assintótico

As funções descritas pelas Eqs.(969) e (970) estão expressas como uma representação integral, e, sendo assim, não se pode ter uma idéia imediata de seu comportamento. Nos casos em que $x \to \infty$ e $x \to -\infty$ obtêm-se comportamentos assintóticos mais reveladores. Vamos a eles.

Para x positivo e muito grande na função de Airy (correspondendo a x negativo e de módulo muito grande para a função de onda) temos de achar um contorno de integração que permita utilizar o método do ponto sela. (Veja o Apêndice dedicado a este método).

É conveniente voltar à expressão exponencial

$$y(x) = \int_C \exp\left(x(t - \frac{t^3}{3x})\right) dt \tag{971}$$

Pondo $f(t) = t - \frac{t^3}{3x}$ temos $\frac{df}{dt} = 1 - \frac{t^2}{x}$ e a condição $\frac{df}{dt} = 0$ implica em $t = \pm\sqrt{x}$, que são os possíveis pontos sela. Na região permitida, temos só o valor $t = -\sqrt{x}$. A seguir faremos a escolha de um caminho de integração que passe pelo ponto sela e seja de máximo aclive. Na realidade, é suficiente que o caminho seja de máximo aclive *nas vizinhanças do ponto sela*. Vamos então expandir $f(t)$ em série de Taylor em torno de $t = -\sqrt{x}$. Temos,

$$f(t) = f(-\sqrt{x}) + (t + \sqrt{x})\frac{df}{dt} + \frac{(t + \sqrt{x})^2}{2}\frac{d^2f}{dt^2} + ...$$

as derivadas sendo calculadas no ponto $t = -\sqrt{x}$. Facilmente se obtém que

$$f(-\sqrt{x}) = -\frac{2}{3}\sqrt{x}$$

e que

$$\frac{d^2f}{dt^2}_{t=-\sqrt{x}} = \frac{2}{\sqrt{x}}$$

Naturalmente a derivada primeira é zero nesse ponto, pois ele é ponto sela. Então,

$$f(t) = -\frac{2}{3}\sqrt{x} + (t + \sqrt{x})^2\frac{1}{\sqrt{x}} \tag{972}$$

Para separar as partes real e imaginária de $f(t)$ escrevo

$$t = u + iv$$

o que dá

$$f(t) = -\frac{2}{3}\sqrt{x} + +\frac{1}{\sqrt{x}}\left(u^2 - v^2 + x + 2\sqrt{x}u + i(2uv + 2\sqrt{x}v)\right)$$

Então, nas vizinhanças de $t = -\sqrt{x}$, temos:

$$f(t) = -\frac{2}{3}\sqrt{x} + \frac{1}{\sqrt{x}}\left(u^2 - v^2 + 2\sqrt{x}u\right) + \frac{i}{\sqrt{x}}\left(2uv + 2\sqrt{x}v\right)$$

$$f(t) = -\frac{2}{3}\sqrt{x} + \frac{1}{\sqrt{x}}(u^2 - v^2 + 2\sqrt{x}u) + \frac{2i}{\sqrt{x}}v(u + \sqrt{x}) \tag{973}$$

Considere a reta $u = -\sqrt{x}$. Ao longo dela, $Im\ f(t) = 0$. Logo, é uma curva de máximo aclive.

$$Re\ f(t) = \frac{1}{3}\sqrt{x} + \frac{1}{\sqrt{x}}\left(x + 2\sqrt{x}(-\sqrt{x})\right) - \frac{v^2}{2} \tag{974}$$

ou, simplificando,

$$Re\ f(t) = \frac{\sqrt{x}}{3} - \frac{v^2}{\sqrt{x}} \tag{975}$$

Então a linha de maior aclive é a paralela ao eixo imaginário passando por $-\sqrt{x}$. Pondo $t = -\sqrt{x} + iv$, temos

$$y(x) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{x(-\sqrt{x}+iv)} e^{-\frac{1}{3}\left(-\sqrt{x}+iv\right)^3} i dv \tag{976}$$

$$y(x) = ie^{-\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-\sqrt{x}v^2 - \frac{i}{3}v^3} \tag{977}$$

e podemos omitir a exponencial imaginária do integrando, pois a parte gaussiana, para grandes valores de x, restringe de tal forma o trecho do contorno que conta para a integral, que $e^{\frac{i}{3}v^3}$ pode ser substituída por seu valor em $x = 0$. Então,

$$y(x) = ie^{-\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-\sqrt{x}v^2} = ie^{-\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{\pi}{\sqrt{x}}} = \sqrt{\pi}x^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}}} \tag{978}$$

Levando em conta a definição da função de Airy, temos o comportamento assintótico

$$\Phi(x) = \frac{1}{2}x^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}}} \tag{979}$$

Como a função de onda do sistema sob a ação do campo uniforme é

$$\psi\xi = \Phi(-\xi)$$

o comportamento assintótico que obtivemos é o esperado, uma vez que, para ξ negativo e de grande módulo, estamos na região classicamente inacessível, e a exponencial negativa é bem-vinda.

Consideremos agora o comportamento assintótico para grandes valores de ξ, o que corresponde, na função de Airy, a x negativo e de frande módulo. Neste caso $\frac{df}{dt} = 0$ dá

$$1 - \frac{t^2}{x} = 0$$

ou seja, $t^2 = x$, com x negativo. Então,

$$t = \pm i\sqrt{|x|} \tag{980}$$

Aqui os dois pontos sela devem ser considerados, já que estão, ambos, em regiões onde a integral converge. Vamos, primeiro, ao ponto $t = i\sqrt{|x|}$. Expandindo a função $f(t) = t - \frac{1}{3}\frac{t^3}{x}$ em torno do ponto sela, temos:

$$f(t) = f(i\sqrt{|x|}) + \frac{(t - i\sqrt{|x|})^2}{2}\left(-\frac{2i\sqrt{|x|}}{x}\right) \tag{981}$$

onde omitimos o termo contendo a derivada primeira, já que ela se anula no ponto sela. Após um cálculo simples, obtém-se:

$$f(t) = \frac{2}{3}i\sqrt{|x|} + \frac{1}{2}\left(t^2 - 2it\sqrt{|x|} - |x|\right)\left(-\frac{2i}{x}\sqrt{|x|}\right) \tag{982}$$

Usando $t = u + iv$,

$$f(t) = \frac{\sqrt{|x|}}{x}\left(2uv - 2u\sqrt{|x|}\right) + i\left(\frac{2}{3}\sqrt{|x|} - \frac{\sqrt{|x|}}{x}\left(u^2 - v^2 + 2v\sqrt{|x|} + x\right)\right) \tag{983}$$

Segue que

$$Re\ f(t) = \frac{\sqrt{|x|}}{x}2u\left(v - \sqrt{|x|}\right) \tag{984}$$

e

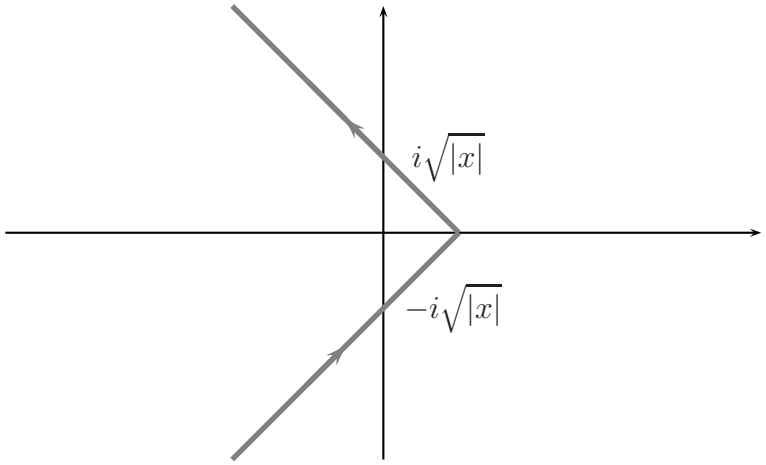
$$Im\ f(t) = \frac{2}{3}\sqrt{|x|} - \frac{\sqrt{|x|}}{x}\left(u^2 - v^2 + 2v\sqrt{|x|} + x\right) \tag{985}$$

ou

$$Im\ f(t) = -\frac{1}{3}\sqrt{|x|} - \frac{\sqrt{|x|}}{x}\left(u^2 - v^2\right) + 2v \tag{986}$$

Ao longo da reta $v = u + \sqrt{|x|}$ temos $Im\ f(t) = const.$, logo, este é o primeiro trecho do caminho, aquele que passa pelo ponto sela $t = i\sqrt{|x|}$.

Considerações inteiramente análogas levam à conclusão que o segundo trecho do contorno é a reta $v = -u + \sqrt{|x|}$, ou, mais precisamente, o segmento que começa no eixo real, em $\sqrt{|x|}$ e vai a $v = -\infty$. Assim, o contorno de integração adequado para o comportamento assintótico para x negativo e de grande módulo é o que está representado na figura abaixo.



Contorno para o cálculo do comportamento assintótico para x negativo, de grande módulo.

A contribuição do trecho superior do contorno à integral é:

$$\int_{C_1} e^{x\left(t - \frac{t^3}{3x}\right)} dt = \frac{\sqrt{2}}{2}\int_{\sqrt{|x|}}^{-\infty} du e^{-i\frac{\pi}{4}} e^{x\left(-2\frac{\sqrt{|x|}}{x}u^2\right)} e^{-ix\frac{2}{3}\sqrt{|x|}} \tag{987}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-i\frac{2}{3}x\sqrt{|x|} - i\frac{\pi}{4}} \int_{\sqrt{|x|}}^{-\infty} du e^{-2\sqrt{|x|}u^2} \tag{988}$$

$$= -\frac{\sqrt{|x|}}{2} e^{-i\left(\frac{2}{3}x\sqrt{|x|} + \frac{\pi}{4}\right)} \sqrt{\frac{\pi}{\sqrt{|x|}}} \tag{989}$$

$$= -\frac{\sqrt{2\pi}}{2|x|^{\frac{1}{4}}} e^{-i\left(\frac{2}{3}x\sqrt{|x|} + \frac{\pi}{4}\right)} \tag{990}$$

Alguma álgebra elementar leva este resultado à forma:

$$\frac{i\sqrt{2\pi}}{2|\xi|^{\frac{1}{4}}}e^{i\left(\frac{2}{3}\xi^{\frac{3}{2}}+\frac{\pi}{4}\right)} \tag{991}$$

onde pusemos $x = -\xi$. A contribuição do outro trecho é perfeitamente análoga, dando como resultado

$$-\frac{i\sqrt{2\pi}}{2|\xi|^{\frac{1}{4}}}e^{-i\left(\frac{2}{3}\xi^{\frac{3}{2}}+\frac{\pi}{4}\right)} \tag{992}$$

Somando as duas, temos

$$\Psi(\xi) = \frac{A}{\xi^{\frac{1}{4}}}\sin\left(\frac{2}{3}\xi^{\frac{3}{2}}+\frac{\pi}{4}\right) \tag{993}$$

Vamos nos deter agora um pouco na interpretação física do resultado, comparando a solução com a solução clássica para o mesmo problema. É preciso ressaltar que o que calculamos foram as funções de onda dos *estados estacionários* de um corpo sob a ação de uma força constante (queda livre, por exemplo). Classicamente nunca, ou raramente, estudamos estados estacionários, o que torna a comparação entre os resultados mais dificil. Para realizar estados estacionários em queda livre na mecânica clássica, temos que recorrer a um conjunto de muitas partículas. Um bom modelo de queda livre em estado estacionário na mecânica clássica é uma cachoeira sem turbulência, um lençol homogêneo de água em queda livre. Cada gota de água estará em movimento, mas o conjunto de todas as gotas forma uma figura que, no conjunto, parece imóvel. Vamos mostrar que a solução quântica que obtivemos possui algo em comum com a solução clássica. Isto é mais fácil de ver usando-se a expressão assintótica da Eq.(993).

De fato, usando a Eq.(993) temos que

$$|\Psi(\xi)|^2 = |A|^2\frac{\sin^2\left(\frac{2}{3}\xi^{\frac{3}{2}}+\frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\xi}} \tag{994}$$

O sistema clássico correspondente é uma partícula de massa m em queda livre (ou, antes, uma enorme quantidade delas). A conservação da energia dá

$$\frac{mv^2}{2} - mgx = E \tag{995}$$

de onde se tira

$$v = \frac{2}{m}\sqrt{E+mgx} \tag{996}$$

e, portanto,

$$\frac{1}{v} \sim \frac{1}{\sqrt{x}} \tag{997}$$

Para o sistema clássico, a probabilidade de se encontrar a partícula em torno de uma posição x é inversamente proporcional à velocidade dela naquela posição, pois é diretamente proporcional ao tempo que a partícula em torno da posição. Quanticamente esta probabilidade é dada por $|\Psi(x)|^2$. Comparando a Eq.(994) com a Eq.(997), vemos que a dependência em $\frac{1}{x}$ comparece nas duas.

35.4 Apêndice do apêndice: O Método do Ponto Sela

Seja

$$g(x) = \int_C e^{xf(z)} dz \tag{998}$$

onde C é um contorno aberto com a propriedade de que $Re\,(f(z))$ tenda a $-\infty$ em ambas as suas extremidades. A partir de agora escreveremos o número complexo $f(z)$ assim, decomposto em sua parte real e imaginária:

$$f(z) = f_R(z) + if_I(z) \tag{999}$$

Consideremos valores positivos e grandes de x. Como

$$e^{xf(z)} = e^{xf_R(z)} e^{ixf_I(z)}$$

e $|e^{ixf_I(z)}| = 1$, o módulo do integrando na Eq.(998) é dado por $e^{xf_R(z)}$. Esta função, para um dado x, varia de um valor máximo, atingido quando $f_R(z)$ é máximo, até zero, pelo menos nos extremos. Para $x > 0$ e muito grande, temos um "pico" muito elevado, de onde o valor da integral cai rapidamente para o "vale" (região de baixos valores). Além disso, podemos utilizar a possibilidade de deformar o contorno, para fazer com que ele fique "a maior parte do tempo" nos vales, subindo ao pico pelo caminho mais íngreme. Desta maneira, apenas uma pequena parte do contorno contribuirá efetivamente para a integral. O método do ponto sela é isto: achar o contorno mais íngreme, passando pelo pico. Note que são os valores muito grandes de x que acentuam essas propriedades extremas. Logo, o método se presta para calcular valores assintóticos.

A determinação do caminho mais íngreme passando pelo pico pode ser feita assim: considere as curvas de nível de $f_R(z)$, ou seja, as curvas ao longo das quais $f_R(z)$ é constante. O que procuramos são as curvas que cortem essas curvas de nível ortogonalmente: são estas as que "sobem mais rapidamente". Ora, essas curvas são, como se sabe da teoria de funções

analíticas de uma variável complexa, as curvas ao longo das quais $f_I(z)$ é constante. Logo, temos de achar a curva dessa família que passa pelo "pico". No "pico" (que é o ponto sela) temos $\frac{d}{dz}f_R(z) = 0$. Vimos agora que, pelo caminho escolhido, $f_I(z)$ é constante, e, portanto, $\frac{d}{dz}f_I(z) = 0$. Logo, o ponto sela satisfaz a equação complexa

$$\frac{df(z)}{dz} = 0 \tag{1000}$$

Seja z_0 o ponto em que essa equação é satisfeita (pode haver vários). Expandindo a função em torno desse ponto, temos

$$f(z) = f(z_0) + (z - z_0)\left(\frac{df}{dz}\right)_{z_0} + \frac{(z - z_0)^2}{2!}\left(\frac{d^2f}{dz^2}\right)_{z_0} \tag{1001}$$

mais termos de ordem superior. A derivada primeira é nula, por definição de ponto sela. Logo, temos, para a parte real do integrando,

$$e^{xf(z)} = e^{xf(z_0)}e^{\frac{(z-z_0)^2}{2}\left(\frac{d^2f}{dz^2}\right)_{z_0}} \tag{1002}$$

com $\left(\frac{d^2f}{dz^2}\right)_{z_0} > 0$, ao longo do contorno, por ser um máximo de $f_R(z)$. Logo,

$$\int_C e^{xf(z)}dz = e^{xf(z_0)}\int_C e^{-|\frac{d^2f}{dz^2}|_{z_0}\frac{(z-z_0)^2}{2}}dz \tag{1003}$$

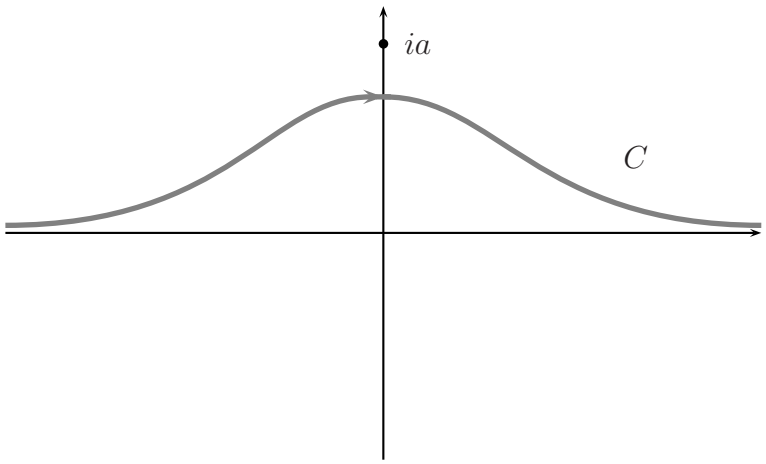
que, em geral, por ser a integral de uma gaussiana, pode ser calculada facilmente.

35.4.1 Exemplo simples

Considere a função

$$g(\alpha) = \int_C e^{-\alpha(z^2+\frac{1}{z^2+a^2})}dz \tag{1004}$$

onde o contorno C, ilustrado na figura, começa e termina no eixo real, em $-\infty$ e ∞, respectivamente.



A função é da forma

$$\int_C e^{\alpha f(z)} dz$$

com $f(z)$ dada por

$$f(z) = -z^2 - \frac{1}{z^2 + a^2} \tag{1005}$$

Um cálculo simples mostra que

$$f_R(z) = -x^2 + y^2 - \frac{x^2 - y^2 + a^2}{(x^2 - y^2 + a^2)^2 + 4x^2y^2} \tag{1006}$$

enquanto que

$$f_I(z) = -2xy \left(1 - \frac{1}{(x^2 - y^2 + a^2)^2 + 4x^2y^2}\right) \tag{1007}$$

Como a integral converge, já que $f_R(z)$ tende a zero para x^2 tendendo a infinito com y limitado, as singularidades de $g(\alpha)$ são as singularidades do integrando. A função $f(z)$ tem polos em $z = \pm ia$. O contorno C está entre ia e o eixo real. Logo, podemos deformá-lo a vontade nessa região.

O ponto sela é determinado pela equação

$$\frac{df}{dz} = 0 \tag{1008}$$

ou seja,

$$2z(1 - \frac{1}{(z^2 + a^2)^2}) = 0 \tag{1009}$$

que tem a solução

$$z = 0 \tag{1010}$$

A derivada segunda de $f(z)$ é

$$\frac{d^2f}{dz^2} = -2 + \frac{2}{(z^2+a^2)^2} - \frac{8z^2}{(z^2+a^2)^3} \tag{1011}$$

e, no ponto sela, tem o valor

$$\left(\frac{d^2f}{dz^2}\right)_0 = -2\left(1 - \frac{1}{a^4}\right) \tag{1012}$$

A família de curvas $f_I(z) = \ cte.$ é muito complicada. No entanto, para a curva $y = 0$ com x qualquer, temos $f_I(z) = 0$, e, portanto, constante. Como esta curva passa por $z = 0$, ela é a curva de máximo aclive procurada. Ou seja, para o cálculo do valor assintótico de $g(\alpha)$ é conveniente deformar o contorno de maneira a fazê-lo coincidir com o eixo real. Portanto, temos

$$g(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha\left(x^2 + \frac{1}{x^2+a^2}\right)} \tag{1013}$$

Podemos agora expandir $f(z)$ em torno do ponto sela. Como a derivada primeira é nula no ponto sela, resulta que

$$f(z) = f(0) + \frac{z^2}{2}\left(\frac{d^2f}{dz^2}\right)_{z=0} \tag{1014}$$

o que dá

$$f(z) = -\frac{1}{a^2} - z^2\left(1 - \frac{1}{a^4}\right) \tag{1015}$$

Temos então para $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) \sim \int_C e^{-\frac{\alpha}{a^2}} e^{-\alpha\left(1-\frac{1}{a^4}\right)x^2} dx \tag{1016}$$

e agora a integral pode ser calculada facilmente. De fato,

$$g(\alpha) \sim e^{-\frac{\alpha}{a^2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha\left(1-\frac{1}{a^4}\right)x^2} \tag{1017}$$

Usando o resultado conhecido (integral de Gauss)

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\,, \tag{1018}$$

obtemos

$$g(\alpha) \sim e^{-\frac{\alpha}{a^2}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha\left(1 - \frac{1}{a^4}\right)}} \tag{1019}$$

que é o resultado procurado, válido para grandes valores de α.

36 Apêndice 3: Ótica geométrica

A ótica geométrica é o limite da ótica ondulatória para $\lambda = 0$. Na realidade, a ótica geométrica é uma aproximação que vale quando a difração é desprezível. Isto ocorre quando os obstáculos que as ondas de luz encontram têm dimensões grandes em relação ao comprimento de onda delas. Uma maneira de garantir que isto sempre se verifique é tomar ondas de comprimento bem pequeno. Por isso se diz "no limite $\lambda = 0$".

36.1 Equações de Maxwell

Suponhamos que a propagação da luz se dê em um meio material simples, descrito por uma constante dielétrica ϵ e uma permeabilidade magnética μ. Se o meio for homogêneo e se $\vec{j} = 0$ e $\rho = 0$, teremos as equações de onda

$$\vec{\nabla}^2\vec{E} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = 0 \tag{1020}$$

para o campo elétrico, e

$$\vec{\nabla}^2\vec{B} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\vec{B}}{\partial t^2} \tag{1021}$$

com

$$v = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon}}$$

Estas equações seguem diretamente das equações de Maxwell, como vimos anteriormente. Se a onda for monocromática, a dependência temporal será

$$e^{-i\omega t}$$

e a equação 1020 fica

$$\vec{\nabla}^2\vec{E} + \frac{\omega^2}{v^2}\vec{E} = 0 \tag{1022}$$

e, pondo $k = \frac{\omega}{v} = \sqrt{\epsilon\mu}\frac{\omega}{c}$, temos

$$\vec{\nabla}^2\vec{E} + k^2\vec{E} = 0\ . \tag{1023}$$

Vamos nos restringir a ondas escalares, ou seja, vamos ignorar que os campos são vetores. Perderemos com isso toda a variedade de fenômenos associados à polarização. No entanto, muitos fenômenos, aqueles que são diretamente associados ao caráter ondulatório, ao fenômeno da interferência, serão ainda razoavelmente descritos. Seja u o campo escalar (por exemplo, uma das componentes de $\vec{E}$). A equação é

$$\vec{\nabla}^2 u + k^2 u = 0\ . \tag{1024}$$

36.2 A equação do eikonal

Vamos procurar soluções da forma

$$u = Ae^{ik_0 S} \tag{1025}$$

com $k_0 = \frac{\omega}{c}$, onde A e S são funções de x, y, z que variam lentamente e que não tendem a ∞ quando k_0 cresce.

$$\frac{\partial u}{\partial x} = (ik_0 u\frac{\partial S}{\partial x} + u\frac{\partial \log A}{\partial x}) \tag{1026}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \{-k_0^2 u(\frac{\partial S}{\partial x})^2 = ik_0 u\frac{\log A}{\partial x})^2 + u\frac{\partial^2 \log A}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial x} + ik_0 u\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \\ &+ ik_0 u\frac{\partial S}{\partial x}\frac{\partial \log A}{\partial x} + u(\frac{\partial \log A}{\partial x})^2 + \\ &+ u\frac{\partial^2 \log A}{\partial x^2}\}\end{aligned} \tag{1027}$$

com termos análogos para as derivadas em y e z. Assim, temos

$$\begin{aligned}\vec{\nabla}^2 u &= \{-k_0^2 u[(\frac{\partial S}{\partial x})^2 + (\frac{\partial S}{\partial y})^2 + (\frac{\partial S}{\partial z})^2] + \\ &+ 2ik_0 u(\frac{\partial \log A}{\partial x}\frac{\partial S}{\partial x} + \frac{\partial \log A}{\partial y}\frac{\partial S}{\partial y} + \frac{\partial \log A}{\partial z}\frac{\partial S}{\partial z}) + \\ &+ ik_0 u(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial z^2}) + \\ &+ u[(\frac{\partial \log A}{\partial x})^2 + (\frac{\partial \log A}{\partial y})^2 + (\frac{\partial \log A}{\partial z})^2] + \\ &+ u(\frac{\partial^2 \log A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \log A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \log A}{\partial z^2})\}\end{aligned} \tag{1028}$$

Isto pode ser abreviado assim:

$$\vec{\nabla}^2 = -k_0^2 u\vec{\nabla}S.\vec{\nabla}S + 2ik_0 u\vec{\nabla}\log A.\vec{\nabla}S + ik_0 u\vec{\nabla}^2 S + u\vec{\nabla}\log A.\vec{\nabla}\log A + u\vec{\nabla}^2 \log A \tag{1029}$$

Logo, a equação fica:

$$k^2 = k_0^2\vec{\nabla}S.\vec{\nabla}S - 2ik_0\vec{\nabla}\log A.\vec{\nabla}S - ik_0\vec{\nabla}^2 S - \vec{\nabla}\log A.\vec{\nabla}\log A - \vec{\nabla}^2 \log A \tag{1030}$$

ou ainda,

$$\frac{k^2}{k_0^2} = \vec{\nabla}S.\vec{\nabla}S - \frac{2i}{k_0}\vec{\nabla}\log A.\vec{\nabla}S - \frac{i}{k_0}\vec{\nabla}^2 S - \frac{1}{k_0^2}\vec{\nabla}\log A.\vec{\nabla}\log A - \frac{1}{k_0^2}\vec{\nabla}^2 \log A \tag{1031}$$

No limite $k_0 \to \infty$, temos

$$\vec{\nabla} S . \vec{\nabla} S = n^2 \tag{1032}$$

e

$$\frac{2i}{k_0}(\vec{\nabla} \log A . \vec{\nabla} S + \frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 S) = 0 \tag{1033}$$

de maneira que as equações são:

$$\vec{\nabla} \log A . \vec{\nabla} S = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 S \tag{1034}$$

$$\vec{\nabla} S . \vec{\nabla} S = n^2 \tag{1035}$$

que são as equações básicas da ótica geométrica.[41]

36.3 Exemplos

36.4 n é constante

$$\vec{\nabla} S . \vec{\nabla} S = \ cte$$

de onde segue que $\vec{\nabla} S = \ cte$, ou seja,

$$S = n(\alpha x + \beta y + \gamma z)$$

Neste caso

$$\vec{\nabla} S = n(\alpha \vec{\nabla} x + \beta \vec{\nabla} y + \gamma \vec{\nabla} z) = n(\alpha \vec{i} + \beta \vec{j} + \gamma \vec{k})$$

e

$$\vec{\nabla} S . \vec{\nabla} S = n^2(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) = n^2 \tag{1036}$$

Logo,

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 \ , \tag{1037}$$

e as superfícies

$$S = n(\alpha x + \beta y + \gamma z) = \ cte. \tag{1038}$$

são planos. Ora, as superfícies $S = cte.$ são as frentes de onda, logo a propagação aqui descrita é a de ondas planas. Note-se que, se $\vec{n}$ é um vetor unitário, isto é, se $\vec{n}.\vec{n} = 1$, temos, com $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$,

$$\vec{n}.\vec{r} = n_x x + n_y y + n_z z$$

[41] Note que

$$\frac{k^2}{k_0^2} = \frac{\epsilon\mu\frac{\omega^2}{c^2}}{\frac{\omega^2}{c^2}} = \epsilon\mu = n^2$$

onde n é o índice de refração do meio.

e

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$$

Comparando com a Eq.(1037) vemos que $n_x = n\alpha$, $n_y = n\beta$ e $n_z = n\gamma$, razão pela qual *alpha*, β e γ são os " cosenos diretores" da direção $\vec{n}$.

36.5 Dois meios homogêneos

Vamos ver agora o casode dois meios homogêneos separados por um plano em $x = 0$ Temos

$$(\frac{\partial S}{\partial x})^2 + (\frac{\partial S}{\partial y})^2 + (\frac{\partial S}{\partial z})^2 = (\frac{k_1}{k_0})^2 \; para \; x < 0 \tag{1039}$$

e

$$(\frac{\partial S}{\partial x})^2 + (\frac{\partial S}{\partial y})^2 + (\frac{\partial S}{\partial z})^2 = (\frac{k_2}{k_0})^2 \; para \; x > 0 \tag{1040}$$

Seja S um plano cuja normal não tem componente ao longo de z. Então

$$S(x, y) = \frac{k_1}{k_0}(x\cos\theta_1 + y\sin\theta_1) \;\; x < 0 \tag{1041}$$

$$S(x, y) = \frac{k_2}{k_0}(x\cos\theta_2 + y\sin\theta_2) \;\; x > 0 \tag{1042}$$

Para $x = 0$,

$$\frac{k_1}{k_0} y\sin\theta_1 = \frac{k_2}{k_0} y\sin\theta_2 \tag{1043}$$

ou

$$n_1\sin\theta_1 = n_2\sin\theta_2 \tag{1044}$$

que é a lei de Snell-Descartes.

36.6 Simetria esférica

Considere a seguinte solução da equação do eikonal, dotada de simetria esférica:

$$S = nr \tag{1045}$$

onde $n = |\vec{n}|$ e $r = |\vec{r}|$. Temos $\vec{\nabla} S = n\vec{\nabla} r = n\frac{\vec{r}}{r}$ e, portanto, $\vec{\nabla} S.\vec{\nabla} S = n^2$. As superfícies $S = cte.$ são, neste caso, as superfícies $r = cte.$, ou seja, as frentes de onda são superfícies esféricas com centro na origem. Para que se trate verdadeiramente de uma solução da equação do eikonal, é preciso ainda que a Eq.(1035) seja satisfeita:

$$\vec{\nabla}\log A.\vec{\nabla} S = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 S \tag{1046}$$

Ora,

$$\begin{aligned}\vec{\nabla}.\vec{\nabla}S &= \vec{\nabla}.(n\frac{\vec{r}}{r} = n\{\frac{1}{r}\vec{\nabla}.\vec{r} + \vec{r}.\vec{\nabla}\frac{1}{r}\} \\ &= n\{\frac{3}{r} + \vec{r}.(-\frac{\vec{r}}{r^3})\} = n\{\frac{3}{r} - \frac{1}{r}\} \\ &= \frac{2n}{r}\end{aligned}$$

ou

$$\vec{\nabla}^2 S = \frac{2n}{r} \tag{1047}$$

É necessário então que

$$\vec{\nabla}\log A.\vec{\nabla}S = -\frac{n}{r}$$

ou, que

$$\vec{\nabla}\log A.n\frac{\vec{r}}{r} = -\frac{n}{r}$$

Segue então que

$$\vec{\nabla}\log A.\vec{r} = -1$$

Portanto,

$$\vec{\nabla}\log A = -\frac{\vec{R}}{r^2} \tag{1048}$$

Mas $\vec{\nabla}\log A = \frac{1}{A}\vec{\nabla}A = -\frac{\vec{r}}{r^2}$ e, conseqüentemente,

$$A = \frac{1}{r} \tag{1049}$$

Podemos então contruir a onda $u = Ae^{ik_0 S}$(ver Eq.(1025)).

$$u = \frac{1}{r}e^{ik_0 nr} = \frac{1}{r}e^{ikr} = e^{i\sqrt{\epsilon\mu}\frac{\omega}{c}r} \tag{1050}$$

que é a parte espacial de uma onda esférica.

36.7 Curvatura dos raios de luz

Considere a curva descrita pela extremidade do vetor $\vec{r}(s)$, onde s é o comprimento da curva. Seja $\vec{s}$ o vetor tangente à curva em cada ponto. Se a curva for uma reta, a tangente em todos os pontos tem a mesma direção. Em curvas que não são retas, a tangente "gira" quando se percorre a curva. Este movimento da tangente é usado para definir a *curvatura* de uma curva como o vetor

$$\vec{K} = \frac{d\vec{s}}{ds} \tag{1051}$$

Como o vetor tangente é $\vec{s} = \frac{\vec{R}}{ds}$, vemos que a curvatura é $\frac{d^2\vec{r}}{ds^2}$, ou seja é a "aceleração", se s for tomado como o tempo.
Considere, por exemplo, um círculo, de equação $x^2 + y^2 = R^2$. Temos

$$\begin{aligned} x &= R\cos\theta \\ y &= R\sin\theta \\ dx &= -R\sin\theta d\theta \\ dy &= R\cos\theta d\theta \end{aligned}$$

e segue facilmente que

$$ds^2 = R^2\sin^2\theta d\theta^2 + R^2\cos^2\theta d\theta^2 = R^2 d\theta^2$$

ou,

$$ds = Rd\theta$$

Como $\vec{r} = R\cos\theta\vec{i} + R\sin\theta\vec{j}$, temos

$$\vec{s} = \frac{d\vec{r}}{ds} = -R\sin\theta\frac{d\theta}{ds}\vec{i} + R\cos\theta\frac{d\theta}{ds}\vec{j}$$

que dá

$$\vec{s} = -\sin\theta\vec{i} + \cos\theta\vec{j}$$

Para a curvatura então temos:

$$\vec{K} = \frac{d\vec{s}}{ds} = \frac{1}{Rd\theta}(-\cos\theta d\theta\vec{i} - \sin thetad\theta\vec{j})$$

ou

$$\vec{K} = -\frac{\vec{R}}{R^2} \tag{1052}$$

A curvatura é, então, um vetor, cujo módulo é

$$K = \frac{1}{R}$$

A curvatura do círculo é tanto maior quanto menor o raio, o que mostra que a definição acompanha a idéia intuitiva.

Voltemos ao caso geral. Como o vetor tangente $\vec{s}$ tem módulo 1[42], de $\vec{s}.\vec{s} = 1$ segue que

$$\vec{s}.\frac{d\vec{s}}{ds} = 0 \tag{1053}$$

[42]Pois $\vec{s} = \frac{d\vec{r}}{ds}$, temos que $\vec{s}.\vec{s} = \frac{d\vec{r}}{ds}.\frac{d\vec{r}}{ds} = \frac{ds^2}{ds^2} = 1$ onde usamos que $d\vec{r}.d\vec{r} = ds^2$

ou seja, $\frac{d\vec{s}}{ds}$ é perpendicular a $\vec{s}$. Logo,$\frac{d\vec{s}}{ds}$ pode ser escrito na forma

$$\frac{d\vec{s}}{ds} = \vec{A} \times \vec{s} \tag{1054}$$

onde $\vec{A}$ é um vetor a determinar[43]De fato, considere o vetor

$$\vec{A} = a\ rot\vec{s} \tag{1055}$$

onde a é uma constante. Temos $\frac{d\vec{s}}{ds} = a\ rot\vec{s} \times \vec{s}$ e

$$(\frac{d\vec{s}}{ds})_i = \frac{d\vec{s}_i}{ds} = \frac{\partial s_i}{\partial x^l}\frac{dx^l}{ds} = \frac{\partial s_i}{\partial x^l}s^l = (\partial_l s_i)s^l \tag{1056}$$

enquanto

$$\begin{aligned}(rot\vec{s} \times \vec{s})_i &= \epsilon_{ijk}(rot\vec{s})_j\vec{s}_k = \epsilon_{ijk}\epsilon_{jlm}(\partial_l s_m)s_k \\ &= (\delta_{kl}\delta_{im} - \delta_{km}\delta_{il})(\partial_l s_m)s_k = (\partial_l s_i)s_l - (\partial_i s_k)s_k\end{aligned}$$

e o último termo é nulo, pois $(\partial_i s_k)s_k = \frac{1}{2}\partial_i(\vec{s})^2$, e $\vec{s}.\vec{s} = 1$. Conseqüentemente,

$$\frac{d\vec{s}}{ds} = rot\vec{s} \times \vec{s} \tag{1057}$$

Até agora falamos genericamente de curvas. Consideremos agora curvas que sejam raios de luz. Como vimos anteriormente, os raios de luz são ortogonais às superfícies $S = cte.$, ou seja, têm, em cada ponto dessas superfícies, a direção de $\vec{\nabla}S$. Em símbolos,

$$\vec{s} = \frac{1}{n}\vec{\nabla}S \tag{1058}$$

Daí decorre que

$$rot(n\vec{s}) = 0 \tag{1059}$$

onde usamos o fato conhecido $rot\ grad = 0$. Da Eq.(1059) segue que

$$\begin{aligned}nrot\vec{s} + \vec{\nabla}n \times \vec{s} &= 0 \\ rot\vec{s} &= \frac{1}{n}(\vec{s} \times \vec{\nabla}n)\end{aligned}$$

e, portanto, que

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{s}}{ds} &= \frac{1}{n}(\vec{s} \times \vec{\nabla}n) \times \vec{s} \\ n\frac{d\vec{s}}{ds} &= (\vec{s} \times \vec{\nabla}n) \times \vec{s} \\ &= (\vec{s}.\vec{s})\vec{\nabla}n - (\vec{s}.\vec{\nabla}n)\vec{s}\end{aligned}$$

[43]Em outras palavras, existe um vetor $\vec{A}$ tal que a Eq.(1054) é satisfeita.

e, finalmente,

$$n\vec{K} = \vec{\nabla}n - (\vec{s}.\vec{\nabla}n)\vec{s} \tag{1060}$$

onde $\vec{K}$ é o vetor curvatura do raio. Uma conseqüência imediata da Eq.(1060) é que em meios homogêneos (n constante) a curvatura é nula, e os raios são retas. Uma outra aplicação é a seguinte: quando o Sol está muito baixo, no nascente ou no poente, os raios que atingem um observador são aproximadamente horizontais. O índice de refração da atmosfera diminui com a altitude, logo $\vec{\nabla}n$ aponta para o centro da Terra, ou seja, é vertical. Então, na Eq.(1060), o segundo termo do segundo membro é muito pequeno. Conclui-

se que a curvatura desses raios é paralela a $\vec{\nabla} n$, apontando para o centro da Terra. Os raios, isto é, se curvam para baixo. Em conseqüência, o observador, que interpreta sempre o raio como uma reta, "vê" o Sol mais alto do que está na realidade. De fato, isto explica por que se vê o Sol ainda um pouco depois de ele ter se posto.

Curvatura de um raio de luz

36.8 Lentes esféricas

No tratamento elementar da ótica geométrica obtém-se, por constrções geométricas utilizando a lei de Snell-Descartes, a equação

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \tag{1061}$$

sendo a a distância do objeto à lente (supostamente de espessura desprezíivel), b a distância da imagem à lente, e f a distância focal da lente, que é dada por

$$\frac{1}{f} = (n-1)(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})$$

sendo n o índice de refração do vidro, R_1 e R_2 os raios das superfíicies esféricas da lente. O significado de f pode ser obtido facilmente da Eq.(1061): tomando-se $a = \infty$, tem-se

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{f} \tag{1062}$$

que mostra ser f a distância a que se forma a imagem quando o objeto está no infinito. Na Eq.(1061) a lente é suposta de espessura zero, e a distância à lente é confundida com a distância ao centro da lente.

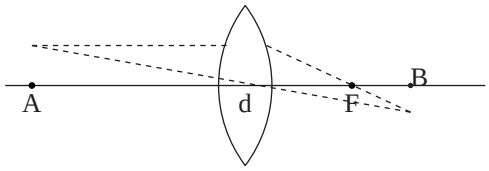


Fig.1

Vamos tratar esse problema com o uso da equação do eikonal. Não haverá qualquer dificuldade em tratar o caso de lentes espessas, e o caminho estará aberto também para o tratamento de lentes cujas faces não sejam superfícies esféricas. O ponto P da figura designa a posição do objeto, de coordenadas $x = 0$, $y = 0$ e $z = 0$. O eixo z é a direção de incidência: é a reta que une P ao centro da lente, O.

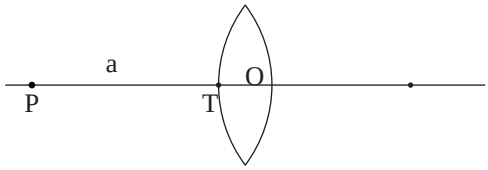


Fig.2

Um raio partido de P e incidente sobre a lente, encontra-a no ponto T, pertencente a uma superfície esférica de raio R_1 (a primeira face da lente). O centro dessa superfície esférica está no ponto de coordenadas $x = 0$, $y = 0$, $z = a + R_1$. As coordenadas de T são $x = 0$, $y = 0$, $z = a$. Um ponto vizinho à lente tem coordenada $z = a + \zeta$, com $|a| \gg |\zeta|$

As ondas esféricas emitidas de P têm o eikonal

$$s = nr = n\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \tag{1063}$$

com $n = 1$ (região externa à lente), ou seja, mais explicitamente,

$$s = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \tag{1064}$$

Perto da primeira face da lente o eikonal é

$$S = \sqrt{x^2 + y^2 + (a + \zeta)^2}$$

Restringindo-nos a pequenas aberturas, basta considerar valores pequenos de x e y. Então,

$$\begin{aligned} S &= \sqrt{(a+\zeta)^2+x^2+y^2} = \sqrt{(a+\zeta)^2(1+\frac{x^2+y^2}{(a+\zeta)^2})} \qquad (1065) \\ &= (a+\zeta)\sqrt{1+\frac{x^2+y^2}{(a+\zeta)^2}} \approx (a+\zeta)(1+\frac{x^2+y^2}{2(a+\zeta)^2}) \end{aligned}$$

ou seja,

$$S = a+\zeta+\frac{x^2+y^2}{2a} \qquad (1066)$$

A equação da superfície da primeira face da lente é

$$x^2+y^2+(z-a-R_1)^2 = R_1^2 \qquad (1067)$$

Podemos agora resolver o problema da primeira refração na lente.

36.9 A primeira refração

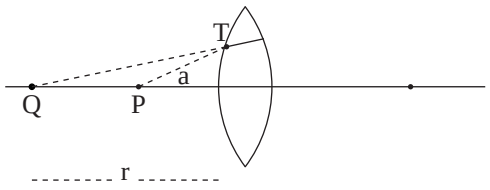


Fig.3

A figura mostra um raio saindo de P e incidindo sobre a lente, e o raio refratado (que existe só dentro da lente). Prolongando-se o raio refratado até que atinja o eixo da lente, determina-se o ponto Q_1. Esse raio, TQ_1, existiria se a propagação se desse num meio homogêneo de índice de refração igual ao da lente, n. O eikonal do raio refratado é, então,

$$S = n\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a + r)^2} \tag{1068}$$

pois as coordenadas de Q_1 são $x = 0$, $y = 0$, $z = -(r - a)$. Para pontos próximos à primeira face da lente temos $z = a + \zeta$, com $|a| \gg |\zeta|$. Então,

$$S = n\sqrt{x^2 + y^2 + (r + \zeta)^2} \tag{1069}$$

ou, aproximadamente,

$$S = n(r + \zeta + \frac{x^2 + y^2}{2r}) + S_0 \tag{1070}$$

onde S_0 é uma constante. Em geral essa constante aditiva é desnecessária, embora esteja sempre presente, já que, sendo a equação do eikonal uma equação para $\vec{\nabla}S$, se um S é solução, $S + S_0$ também o será, S_0 sendo uma constante arbitrária. Neste problema que estamos estudando, imporemos a continuidade do eikonal numa determinada superfície, e, para isso ser possível, é necessário incluir o S_0.

A condição de contorno é que o eikonal (a fase!) varie continuamente ao atravessar a face da lente. Se isto não lhe parece intuitivo, note que é sob essa condição que se obtém a lei de Snell-Descartes para a refração numa superfície plana, o que pode ser considerado uma "verificação experimental" do fato. Para pequenas aberturas os pontos que satisfazem a Eq.(1067) da superfície são tais que

$$x^2 + y^2 + (\zeta - R_1)^2 = R_1^2 \tag{1071}$$

ou, como $R_1 \gg |\zeta|$,

$$x^2 + y^2 + R_1^2(1 - \frac{\zeta}{R_1})^2 = R_1^2 \tag{1072}$$

ou ainda,

$$\zeta = \frac{x^2 + y^2}{2R_1} \tag{1073}$$

Devemos ter a coincidência dos dois eikonais sobre a superfície da lente. Então,

$$\{a + \zeta + \frac{x^2 + y^2}{2a}\}_{Sup} = \{n(r + \zeta + \frac{x^2 + y^2}{2r}) + S_0\}_{Sup} \tag{1074}$$

que leva a

$$a + \frac{x^2 + y^2}{2R_1} + \frac{x^2 + y^2}{2a} = nr + S_0 + n\frac{x^2 + y^2}{2R_1} + n\frac{x^2 + y^2}{2r} \tag{1075}$$

ou seja,

$$S_0 + nr = a \tag{1076}$$

e

$$\frac{1}{2R_1} + \frac{1}{2a} = \frac{n}{2R_1} + \frac{n}{2r} \tag{1077}$$

ou ainda

$$\frac{n-1}{R_1} = \frac{1}{a} - \frac{n}{r} \tag{1078}$$

Esta equção resolve o problema da refração por um dioptro esférico.

36.10 A segunda refração

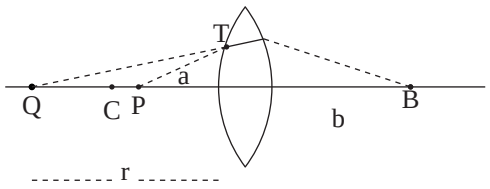


Fig.4

A equação da segunda face, se R_2 é o seu raio e C o seu centro, é

$$(x - x_C)^2 + (y - y_C)^2 + (z - z_C)^2 = R_2^2 \tag{1079}$$

ou

$$x^2 + y^2 + (z - (R_2 - a - d))^2 = R_2^2 \tag{1080}$$

Para pontos próximos à segunda face, temos

$$z = a + d + \zeta$$

com $|\zeta| \ll |a + d|$. Então,

$$x^2 + y^2 + (a + d + \zeta = (a + d - R_2))^2 = R_2^2 \tag{1081}$$

ou

$$x^2 + y^2 + (\zeta + R_2)^2 = R_2^2 \tag{1082}$$

e, usando o fato de que $|\zeta|$ é pequeno,

$$x^2 + y^2 + R_2^2(1 + \frac{2\zeta}{R_2})^2 = R_2^2 \tag{1083}$$

e, finalmente,

$$x^2 + y^2 + 2\zeta R_2 = 0 \tag{1084}$$

que podemos por na forma

$$\zeta = -\frac{x^2 + y^2}{2R_2} \tag{1085}$$

O eikonal do segundo raio refratado é

$$S = -\sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_{O_2})^2} \tag{1086}$$

onde $z_{O_2} = a + d + b$, o que dá

$$S = -\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a - d - b)^2} \tag{1087}$$

O sinal (-) é devido ao fato de se tratar de uma onda esférica que está se contraindo para o ponto O_2. De fato, uma onda esférica que *sai* da origem é

$$\frac{e^{i(kr - \omega t)}}{r}$$

ao passo que uma onda esférica que *chega* na origem é dada por

$$\frac{e^{i(-kr - \omega t)}}{r}\,.$$

Perto da segunda face da lente, temos

$$S = -\sqrt{x^2 + y^2 + (a + d + \zeta - a - d - b)^2} \tag{1088}$$

ou

$$S = -\sqrt{x^2 + y^2 + (\zeta - b)^2} \tag{1089}$$

Para pequenas aberturas,

$$\begin{aligned} S_2 &= -\sqrt{(b-\zeta)^2(1 + \frac{x^2+y^2}{(b-\zeta)^2})} \\ &= -(b-\zeta)(1 + \frac{x^2+y^2}{2(b-\zeta)^2}) \\ &= -\{b - \zeta + \frac{x^2+y^2}{2(b-\zeta)} \end{aligned}$$

ou

$$S = -\{b - \zeta + \frac{x^2+y^2}{2b}\} \tag{1090}$$

O eikonal do primeiro raio refratado, quando ele atinge as proximidades da segunda face da lente, é

$$S' = n\sqrt{x^2 + y^2 + (a + d + \zeta - a + r)^2} \tag{1091}$$

onde resolvemos denotá-lo por S' para distinguí-lo do eikonal do segundo raio refratado. Temos, após uma simplificação,

$$S' = n\sqrt{x^2 + y^2 + (\zeta + d = r)^2} \tag{1092}$$

Para pequenas aberturas,

$$\begin{aligned} S' &= n\sqrt{(r+d+\zeta)^2(1 + \frac{x^2+y^2}{(r+d+\zeta)^2}} \\ &= n(r+d+\zeta)(1 + \frac{x^2+y^2}{2(r+d+\zeta)^2}) \end{aligned}$$

ou, finalmente,

$$S' = n(r + d + \zeta + \frac{x^2+y^2}{2(r+d)}) \tag{1093}$$

Devemos então ter, na segunda face,

$$n(r + d + \zeta + \frac{x^2+y^2}{2(r+d)} + S_0)_{Sup} = -(b - \zeta + \frac{x^2+y^2}{2b})_{Sup} \tag{1094}$$

onde o cálculo deve ser feito para os pontos da segunda superfície da lente, ou seja, para

$$\zeta = -\frac{x^2+y^2}{2R_2} \tag{1095}$$

Temos então

$$n(r+d-\frac{x^2+y^2}{2R_2}+\frac{x^2+y^2}{2(r+d)}+S_0)=-(b+\frac{x^2+y^2}{2R_2}+\frac{x^2+y^2}{2b}) \quad (1096)$$

que dá as equações

$$nr+nd+nS_0+b=0 \quad (1097)$$

e

$$-\frac{n}{2R_2}+\frac{n}{2(r+d)}+\frac{1}{2R_2}+\frac{1}{2b})=0 \quad (1098)$$

ou

$$\frac{n-1}{R_2}=\frac{1}{b}+\frac{n}{r+d} \quad (1099)$$

36.11 A equação dos focos conjugados

A solução do problema consiste em combinar as Eqs.(1097) e (1099) para eliminar r. Da Eq.(1097) temos

$$\frac{r}{n}=\frac{1}{\frac{1}{a}-\frac{n-1}{R_1}} \quad (1100)$$

e, da Eq.(1099),

$$\frac{r+d}{n}=\frac{1}{\frac{n-1}{R_2}-\frac{1}{b}} \quad (1101)$$

Subtraindo a primeira da segunda, temos

$$\frac{d}{n}=\frac{1}{\frac{n-1}{R_2}-\frac{1}{b}}+\frac{1}{\frac{n-1}{R_1}-\frac{1}{a}} \quad (1102)$$

que é a equação dos focos conjugados para uma lente de espessura d e para pequenas aberturas. Se $d=0$, obtém-se

$$\frac{1}{a}+\frac{1}{b}=(n-1)(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2})=\frac{1}{f} \quad (1103)$$

que é a equação usual, para lentes delgadas.

Referências

[1] P.A.M. Dirac, *Principles of Quantum Mechanics*, Oxford University Press.

[2] J.M. Jauch, *Foundations of Quantum Mechanics*, Addison-Wesley.

[3] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, 3rd. Edition, Pergamon Press, Oxford, 1976.

[4] E. Goursat, *Cours d'Analyse Mathématique*, 7eme. édition, Gauthier-Villars, Paris, 1949, Volume II, pg. 471.

[5] E. Hille, *Ordinary Differential Equations in the Complex Domain*, Wiley, 1976.

[6] R. Courant, D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, Interscience, New York, 1953.

[7] C. C. Gillispie (ed.) *Dictionary of Scientific Biography* Scribner's, New York,1970.

[8] C. C. Gillispie, *Pierre-Simon Laplace*, Princeton University Press, Princeton, 1997.

[9] A. Sommerfeld, *Partial Differential Equations of Physics*, Academic Press, New York, 1949.

[10] H. Kramers, *Quantum Mechanics*, North Holland, 1957.

[11] E. H. Wichmann, *Quantum Physics*, Berkeley Physics Course, Volume 4, McGraw-Hill.

[12] H. M. Nussenzveig, *Física Básica*, Vol.4, Blucher.

[13] R. P. Feynman *et al.*, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol.3, Addison-Wesley.

[14] A. P. French, E. F. Taylor, *An Introduction to Quantum Physics*, MIT Introductory physics series, Chapman and Hall.

[15] I. Newton, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, traduções em muitas línguas, entre as quais o português.

[16] J. Dieudonné, *Treatise on Analysis*, 8 vols., Academic Press.

[17] A. F. R. de Toledo Piza, *Mecânica Quântica*, EDUSP, São Paulo, 2003.

Índice Remissivo

anti-materia, 177
aparelhos, 7
autofunções do momento angular, 67
autofuncao, 14, 17, 25, 51, 52, 68, 70, 72, 86, 91, 148, 161
autovalores, 12, 13, 15–17, 20, 25, 33–36, 47, 50, 51, 53, 56, 63, 69, 77, 86, 88, 91, 109, 110, 113, 117, 129, 148, 184, 187, 189

bosons, 148

caso quase-classico, 151
comutador de Heisenberg, 23
conjunto completo, 9
conservacao, 37, 62, 135, 169, 204

delta de Dirac, 44

elétron, 7
energia, 7, 18–20, 22, 25–36, 38, 39, 41, 49–51, 58, 74–77, 80, 82, 85–87, 99, 101, 106, 115, 116, 118–129, 131–135, 146, 148, 151, 152, 155, 157–161, 163, 167, 175–178, 180, 194, 196, 204
equação da continuidade, 36
equação de Schrödinger, 18
equacao de Dirac, 168
equacao de Schrödinger, 10, 18, 20, 21, 23, 25, 26, 29, 36, 41, 46, 47, 49, 56, 75, 76, 116, 124, 133, 135, 144, 145, 160, 161, 166, 168, 196
espectro, 12
espectro contínuo, 46
espectro discreto, 27
estado, 8–10
estados estacionários, 23

fermions, 148
funcao de onda, 10

hidrogênio, 76

incerteza, 6, 7, 85, 104–106
Integral de Fourier, 45
interação eletromagnética, 98

ket, 88, 89

medida, 7
molecula de amonia, 167
momento, 5, 7, 18, 20, 63–70, 74, 75, 84, 85, 89, 91, 92, 101, 106, 120, 130, 143, 146, 150–152, 155, 175, 178, 180, 226, 227
momento angular, 63

normalizacao, 52, 72, 73, 160, 195
notação de Dirac, 87

operador adjunto, 15
operadores, 12
operadores hermiteanos, 15
operadores unitários, 59
ortogonlidade, 16
oscilador harmônico, 49

particula livre, 18
particulas idênticas, 147
perturbações, 109
perturbações dependentes do tempo, 134
poço quadrado, 25
potenciais de simetria central, 75
princípio da superposição, 9, 11
principio de Pauli, 149

simetrias, 59
sistemas de dois niveis, 163
soma de momento s angulares, 150
spin, 91

trajetoria, 7
tunelamento, 44

valor medio, 13

WKB, 151