

# Mecânica Quântica não Relativística

## Experimentos

Ao contrário do que acontece na escala do nosso mundo cotidiano, medir algo muito pequeno modifica o que está sendo medido. Um exemplo é o spin de uma partícula. Um feixe de átomos eletricamente neutros ([experimento de Stern-Gerlach](#)), é desviado ao passar por um campo magnético não uniforme, como ocorreria se eles fossem pequenos magnetos. Mas em vez de haver uma distribuição contínua de direções de desvio, como ocorreria no caso de pequenos magnetos macroscópicos, parte deles se agrupa numa direção e parte na direção oposta. Como se sua distribuição inicial não fosse aleatória. Mas se o campo for girado e um novo feixe for emitido, o mesmo comportamento será exibido, mas agora a direção do desvio se altera seguindo a rotação do campo, mostrando (como seria razoável de se supor), que não há uma direção preferencial no espaço para os spins (nome da propriedade da partícula associado a seu momento magnético intrínseco). A conclusão é que seja qual for a direção original do spin de cada átomo, ela é modificada no ato de identificá-la, já que não há como saber sobre o spin sem algum tipo de detetor como esse.

Vamos falar do detetor como um dispositivo que permite essa identificação. O dispositivo tem um sistema de orientação, que permite saber seu posicionamento em relação às coordenadas x, y e z do laboratório. Uma partícula de cada vez passa pelo dispositivo, e este tem um mostrador com 3 valores possíveis: apagado, +1, ou -1. Antes de cada experimento o mostrador está apagado. Depois da passagem da partícula, dependendo de seu spin, ele assume o valor +1 ou -1. Se tivermos 2 desses dispositivos em sequência com a mesma orientação, e se o primeiro marcar +1 após a passagem de uma partícula, o segundo marcará também +1 após essa partícula também passar por ele.

Se o segundo dispositivo estiver girado em relação ao primeiro, em qualquer ângulo, algumas vezes marcará +1 e outras vezes -1. Não há valores intermediários.

Mas embora não se possa prever o resultado, quando o giro é bem pequeno, a frequência com que o segundo dispositivo marca +1 é maior que -1.

E se o segundo dispositivo for girado de 180 graus, ele sempre marcará -1.

Há duas situações determinísticas em meio a um mar de situações aleatórias: segundo dispositivo com ângulo zero (exibe +1) ou 180 graus (exibe -1) em relação ao primeiro.

A seguir, veremos como tratar matematicamente esse comportamento aleatório.

## Estados quânticos

Ao passar pelo primeiro dispositivo, o spin da partícula está identificado. Conhecemos seu *estado*. O modo de descrever matematicamente esse estado é por uma entidade chamada *vetor de estado*. Os vetores de estado podem ser adicionados entre si, ou multiplicados por números complexos, gerando outros vetores de estado.

Vamos definir o alinhamento dos dispositivos em relação às coordenadas do laboratório. O eixo x é horizontal e crescente para a direita. O eixo y é a direção entre os dois dispositivos, sendo crescente na direção do segundo. O eixo z é vertical e crescente para cima. Cada dispositivo tem uma indicação do seu lado “para cima”. Inicialmente vamos alinhá-los por igual, e o lado “para cima” dirigido realmente para cima no referencial do laboratório.

Se o primeiro dispositivo marcar +1 na passagem de uma partícula, dizemos que esse elétron está no estado  $|c\rangle$ , onde a letra c simboliza “para cima”. Se marcar -1, o elétron está no estado  $|b\rangle$ , onde a letra b simboliza “para baixo”.

O símbolo  $|>$  para designar vetores de estado deve-se a Paul Dirac, e é chamado de *ket*.

Uma partícula no estado  $|c\rangle$ , ao passar agora pelo segundo dispositivo perfeitamente alinhado com o primeiro, mantém-se como  $|c\rangle$ . O mesmo para uma partícula no estado  $|b\rangle$ . Não há aleatoriedade envolvida. Vamos agora associar a aleatoriedade à noção de componente do vetor.

Assim como um vetor no eixo x de um sistema vetorial cartesiano no plano, não tem componente na direção y, e vice versa, os vetores  $|c\rangle$  e  $|b\rangle$  não tem componentes na “direção” do outro. Direção aqui não no sentido espacial, apenas que nenhuma medida registrará -1 no segundo dispositivo para uma partícula no estado  $|c\rangle$ . Ou seja, a probabilidade disso ocorrer é zero. Também é zero a probabilidade de +1 para uma partícula no estado  $|b\rangle$ .

Assim como no exemplo do plano cartesiano, dizemos que eles são ortogonais. A ortogonalidade aqui significa probabilidade zero de um resultado correspondente ao vetor de estado oposto. Sendo ortogonais, seu produto escalar é zero. O produto escalar desses 2 vetores de estado é representado como  $\langle b|c\rangle$ . O vetor  $\langle b|$  é o complexo conjugado de  $|b\rangle$ . A designação  $\langle |$  é chamada de *bra*, e o símbolo  $\langle >$  de *braket*, que é o nome desse símbolo em inglês.

Esse produto escalar zero entende-se como: não há probabilidade alguma de ser medido -1 no segundo dispositivo para um vetor  $|c\rangle$  ou +1 para um vetor  $|b\rangle$ .

Além disso, convencionamos que sejam vetores unitários, ou seja:  $\langle b|b\rangle = \langle c|c\rangle = 1$  Os vetores  $|b\rangle$  e  $|c\rangle$  formam assim uma base ortonormal.

A utilidade dessa abordagem vetorial pode ser vista se girarmos o primeiro dispositivo de 90 graus no sentido horário, sendo o eixo de giro a direção  $y$ .

Um pequeno giro resultaria em alguns resultados  $-1$  no segundo dispositivo, a maioria sendo  $+1$ . Um giro perto de 180 graus resultaria na maioria dos resultados serem  $-1$ . No caso de um giro de 90 graus, a probabilidade é igual para esses 2 valores.

Como os vetores  $|c\rangle$  e  $|b\rangle$  definem uma base de um espaço vetorial de estados, a ocorrência de aleatoriedade sugere que as partículas chegando ao segundo dispositivo não estão nem no estado  $|c\rangle$  nem no estado  $|b\rangle$ , e sim num estado formado por uma combinação linear entre esses vetores.

Como vimos anteriormente, as partículas sempre são divididos em duas orientações opostas ao sair de um dispositivo. Vamos designar um desses estados como  $|A1\rangle = \alpha_1 |c\rangle + \beta_1 |b\rangle$ , e o outro como  $|A2\rangle = \alpha_2 |c\rangle + \beta_2 |b\rangle$ , onde  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  são números complexos e  $|A1\rangle$  e  $|A2\rangle$  designam os novos vetores de estado.

$|A1\rangle$  e  $|A2\rangle$  devem satisfazer alguns requisitos. Primeiro devem ser ortogonais, pois os spins de seus elétrons são definidos em direções opostas, e teriam seu valor confirmado de uma forma determinística se o segundo dispositivo tivesse a mesma orientação espacial.

Assim  $\langle A1 | A2 \rangle = 0 \Rightarrow (\langle c | \alpha_1^* + \langle b | \beta_1^*) (\alpha_2 |c\rangle + \beta_2 |b\rangle) = 0$ . Efetuando o produto, e usando o fato de que  $|b\rangle$  e  $|c\rangle$  são ortonormais:  $\alpha_1^* \alpha_2 + \beta_1^* \beta_2 = 0$ .

Além disso, queremos que  $|A1\rangle$  e  $|A2\rangle$  sejam unitários, para definir uma nova base ortonormal:  $\langle A1 | A1 \rangle = \langle A2 | A2 \rangle = 1$ .  $(\langle c | \alpha_1^* + \langle b | \beta_1^*) (\alpha_1 |c\rangle + \beta_1 |b\rangle) = 1$  e  $(\langle c | \alpha_2^* + \langle b | \beta_2^*) (\alpha_2 |c\rangle + \beta_2 |b\rangle) = 1$ .

Assim:  $\alpha_1^* \alpha_1 + \beta_1^* \beta_1 = \alpha_2^* \alpha_2 + \beta_2^* \beta_2 = 1$ .

Por último, a probabilidade de uma partícula estar com  $+1$  ou  $-1$  ao passar pelo segundo dispositivo deve ser a mesma, pela simetria do problema.

Nesse caso em particular existem números reais que satisfazem os requisitos, lembrando que o complexo conjugado de um número real é ele mesmo.

$$\alpha_1 = 1 / \sqrt{2} , \beta_1 = 1 / \sqrt{2} , \alpha_2 = 1 / \sqrt{2} , \beta_2 = -1 / \sqrt{2} .$$

A ação do dispositivo sobre as partículas é desviá-los para cima ou para baixo conforme seu spin. O fato do primeiro dispositivo estar com o lado “para cima” na direção crescente de  $x$ , nos sugere batizar o estado  $|A1\rangle$  como  $|d\rangle$  correspondendo a um desvio para a direita. E o estado  $|A2\rangle$  como  $|e\rangle$  correspondendo a um desvio para a esquerda.

Resumindo:

$$|d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|c\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle$$

$$|e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|c\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle$$

Até agora parece muita abstração para pouco resultado. A aplicação vem agora quando vamos mensurar a probabilidade do segundo dispositivo registrar +1 na passagem de uma partícula que sai no estado  $|d\rangle$  ou  $|e\rangle$  do primeiro dispositivo.

Mantendo a analogia com um sistema vetorial no plano cartesiano, a componente de um vetor em um dos eixos é o produto escalar dele com a base associada a esse eixo. Se esse vetor for unitário, o teorema de Pitágoras assegura que a soma dos quadrados das componentes seja 1. Substituindo a palavra componente por amplitude de probabilidade, e o quadrado do componente pelo produto dessa amplitude pelo seu complexo conjugado calculamos a probabilidade :

$$P(+1) = \langle c|d\rangle\langle d|c\rangle = \langle c|(\frac{1}{\sqrt{2}}|c\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle)(\frac{1}{\sqrt{2}}\langle c| + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle b|) = \frac{1}{2}[\langle c|c\rangle + \langle c|b\rangle + \langle b|c\rangle + \langle b|b\rangle] = \frac{1}{2}$$

$$P(+1) = \langle c|e\rangle\langle e|c\rangle = \langle c|(\frac{1}{\sqrt{2}}|c\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle)(\frac{1}{\sqrt{2}}\langle c| - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle b|) = \frac{1}{2}[\langle c|c\rangle - \langle c|b\rangle - \langle b|c\rangle + \langle b|b\rangle] = \frac{1}{2}$$

De forma análoga para a probabilidade do dispositivo marcar -1:

$$P(-1) = \langle b|d\rangle\langle d|b\rangle = \langle b|(\frac{1}{\sqrt{2}}|c\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle)(\frac{1}{\sqrt{2}}\langle c| + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle b|) = \frac{1}{2}[\langle b|c\rangle + \langle b|b\rangle + \langle c|b\rangle + \langle c|c\rangle] = \frac{1}{2}$$

$$P(-1) = \langle b|e\rangle\langle e|b\rangle = \langle b|(\frac{1}{\sqrt{2}}|c\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle)(\frac{1}{\sqrt{2}}\langle c| - \frac{1}{\sqrt{2}}\langle b|) = \frac{1}{2}[\langle b|c\rangle - \langle b|b\rangle - \langle c|b\rangle + \langle c|c\rangle] = \frac{1}{2}$$

Como o produto de um número complexo pelo seu conjugado é sempre um número real e positivo, assegura-se que a probabilidade será sempre real e positiva. E como sempre se trata de produtos escalares de vetores unitários, o resultado nunca será maior que 1.

Até aqui identificamos quatro possíveis estados para o spin de uma partícula em relação aos eixos coordenados do laboratório: spin para cima  $|c\rangle$ , para baixo  $|b\rangle$ , para a direita  $|d\rangle$ , e para a esquerda  $|e\rangle$ . Falta ainda um par para esgotar a simetria da situação: para frente  $|f\rangle$  e para traz  $|t\rangle$ , correspondendo a um dispositivo em que o lado “para cima” estivesse na direção crescente de  $y$ .

Da mesma forma como no caso anterior, estes vetores devem ser unitários e ortogonais. Mas além disso, uma vez produzidos, a probabilidade de ativarem +1 ou -1 deve ser a mesma, tanto ao passar pelo segundo como pelo primeiro dispositivo.

Para satisfazer a todas essas condições, a combinação linear definindo  $|f\rangle$  e  $|t\rangle$  envolve necessariamente coeficientes complexos:

$$|f\rangle = (1/\sqrt{2})|c\rangle + (i/\sqrt{2})|b\rangle$$

$$|t\rangle = (1/\sqrt{2})|c\rangle - (i/\sqrt{2})|b\rangle$$

É fácil ver que são unitários:

$$\langle f|f\rangle = (\langle c|(1/\sqrt{2}) + \langle b|(-i/\sqrt{2}))((1/\sqrt{2})|c\rangle + (i/\sqrt{2})|b\rangle) = 1/2 + 1/2 = 1$$

$$\langle t|t\rangle = (\langle c|(1/\sqrt{2}) - \langle b|(-i/\sqrt{2}))((1/\sqrt{2})|c\rangle - (i/\sqrt{2})|b\rangle) = 1/2 + 1/2 = 1$$

Observa-se que o complexo conjugado troca o sinal da parte imaginária, e que quando se efetua o produto, as multiplicações de vetores da base são 1 se forem iguais ou zero se forem diferentes, por serem ortonormais.

Seu produto escalar é zero, ou seja  $|f\rangle$  e  $|t\rangle$  são ortogonais:

$$\langle f|t\rangle = (\langle c|(1/\sqrt{2}) + \langle b|(-i/\sqrt{2}))((1/\sqrt{2})|c\rangle - (i/\sqrt{2})|b\rangle) = 0$$

Observe-se a necessidade do termo imaginário. É só porque  $i*i = -1$  que os produtos escalares de mesma base se cancelam.

A probabilidade +1 no segundo dispositivo:

$$P(+1) = \langle f|f\rangle \langle f|c\rangle = \langle c|((1/\sqrt{2})|c\rangle + (i/\sqrt{2})|b\rangle)(\langle c|(1/\sqrt{2}) + \langle b|(-i/\sqrt{2}))|c\rangle) = [1/\sqrt{2}] [1/\sqrt{2}] = 1/2.$$

A probabilidade +1 no primeiro dispositivo:

$$P(+1) = \langle d|f\rangle \langle f|d\rangle = (\langle c|(1/\sqrt{2}) + \langle b|(1/\sqrt{2}))((1/\sqrt{2})|c\rangle + (i/\sqrt{2})|b\rangle)(\langle c|(1/\sqrt{2}) + \langle b|(-i/\sqrt{2}))((1/\sqrt{2})|c\rangle + (1/\sqrt{2})|b\rangle) = (1/2 + i/2)(1/2 - i/2) = 1/4 + 1/4 = 1/2.$$

O mesmo acontece para as demais possibilidades e para  $P(-1)$ .

Com esses 6 vetores:  $|c\rangle$ ,  $|b\rangle$ ,  $|d\rangle$ ,  $|e\rangle$ ,  $|f\rangle$ ,  $|t\rangle$  esgotam-se os casos de igual probabilidade. Qualquer spin com alguma outra inclinação terá maior probabilidade para uma direção de eixo que outra.

O espaço vetorial foi construído a partir de uma base de 2 vetores ( $|c\rangle$  e  $|b\rangle$ ) mutuamente ortogonais e unitários. Todos os demais vetores estão expressos como combinações lineares dessa base.

Nada impede entretanto uma mudança de base. Tomemos por exemplo os vetores  $|e\rangle$ ,  $|d\rangle$ :

$$|d\rangle = (1/\sqrt{2})|c\rangle + (1/\sqrt{2})|b\rangle$$

$$|e\rangle = (1/\sqrt{2})|c\rangle - (1/\sqrt{2})|b\rangle$$

Somando as duas expressões elimina-se  $|b\rangle$  e obtém-se:

$$|c\rangle = (1/\sqrt{2})|d\rangle + (1/\sqrt{2})|e\rangle$$

E subtraindo as mesmas expressões elimina-se  $|c\rangle$  obtendo:

$$|b\rangle = (1/\sqrt{2})|d\rangle - (1/\sqrt{2})|e\rangle$$

Usando esse resultado nas expressões para os vetores  $|f\rangle$  e  $|t\rangle$ :

$$|f\rangle = (1/\sqrt{2})|c\rangle + (i/\sqrt{2})|b\rangle$$

$$|t\rangle = (1/\sqrt{2})|c\rangle - (i/\sqrt{2})|b\rangle$$

=>

$$|f\rangle = (1/\sqrt{2})[(1/\sqrt{2})|d\rangle + (1/\sqrt{2})|e\rangle] + (i/\sqrt{2})[(1/\sqrt{2})|d\rangle - (1/\sqrt{2})|e\rangle]$$

$$|t\rangle = (1/\sqrt{2})[(1/\sqrt{2})|d\rangle + (1/\sqrt{2})|e\rangle] - (i/\sqrt{2})[(1/\sqrt{2})|d\rangle - (1/\sqrt{2})|e\rangle]$$

=>

$$|f\rangle = (1+i)/2 |d\rangle + (1-i)/2 |e\rangle$$

$$|t\rangle = (1-i)/2 |d\rangle + (1+i)/2 |e\rangle$$

Desse modo todos os 6 vetores estão expressos na base  $|d\rangle$  e  $|e\rangle$ :

$|d\rangle$

$|e\rangle$

$$|c\rangle = (1/\sqrt{2})|d\rangle + (1/\sqrt{2})|e\rangle$$

$$|b\rangle = (1/\sqrt{2})|d\rangle - (1/\sqrt{2})|e\rangle$$

$$|f\rangle = (1+i)/2 |d\rangle + (1-i)/2 |e\rangle$$

$$|t\rangle = (1-i)/2 |d\rangle + (1+i)/2 |e\rangle$$

É claro que um procedimento similar pode ser usado para expressar os vetores na base  $|f\rangle$  e  $|t\rangle$ :

$$|f\rangle = 1/\sqrt{2} |c\rangle + i/\sqrt{2} |b\rangle$$

$$|t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |c\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} |b\rangle$$

Somando as expressões elimina-se  $|b\rangle$ :

$$|c\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |f\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |t\rangle$$

Subtraindo-se as expressões elimina-se  $|c\rangle$ :

$$|b\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} |f\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} |t\rangle$$

Para  $|d\rangle$  e  $|e\rangle$ :

$$|d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |c\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |b\rangle$$

$$|e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |c\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |b\rangle$$

=>

$$|d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} |f\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |t\rangle \right] + \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{i}{\sqrt{2}} |f\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} |t\rangle \right]$$

$$|e\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} |f\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |t\rangle \right] - \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{i}{\sqrt{2}} |f\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} |t\rangle \right]$$

=>

$$|d\rangle = \frac{(1-i)}{2} |f\rangle + \frac{(1+i)}{2} |t\rangle$$

$$|e\rangle = \frac{(1+i)}{2} |f\rangle + \frac{(1-i)}{2} |t\rangle$$

Os 6 vetores na base  $|f\rangle$  e  $|t\rangle$  são portanto:

$$|f\rangle$$

$$|t\rangle$$

$$|c\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |f\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |t\rangle$$

$$|b\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} |f\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} |t\rangle$$

$$|d\rangle = \frac{(1-i)}{2} |f\rangle + \frac{(1+i)}{2} |t\rangle$$

$$|e\rangle = \frac{(1+i)}{2} |f\rangle + \frac{(1-i)}{2} |t\rangle$$

## Operadores Lineares, Autovetores e Autovalores

Para calcularmos a probabilidade de que o spin de uma partícula preparada num determinado estado  $|A\rangle$  num primeiro dispositivo passasse pelo segundo dispositivo com valor +1, (supondo esse dispositivo com seu lado “para cima” alinhado com o eixo z do laboratório) usamos o produto escalar do vetor da base correspondente ao resultado +1 desse segundo dispositivo pelo vetor de estado do spin:

$$P(+1) = \langle c|A\rangle\langle A|c\rangle$$

Para o resultado -1:

$$P(-1) = \langle b|A\rangle\langle A|b\rangle$$

Chamamos de valor médio ou valor esperado à média de valores que se obtém após muitos experimentos. Nos exemplos vistos anteriormente, as probabilidades eram sempre iguais para +1 ou -1. No caso de probabilidades iguais e resultados possíveis +1 e -1, a média é zero. Num caso geral, a probabilidade de sair o valor +1 pode ser diferente de sair -1. Isso depende da inclinação relativa dos dispositivos. Usando um resultado da teoria de probabilidades:

$$\text{Média} = P(+1) * (+1) + P(-1) * (-1)$$

Usando as expressões para  $P(+1)$  e  $P(-1)$  acima, e lembrando que a multiplicação de números complexos é comutativa:

$$\text{Média} = \langle A|c\rangle \langle c|A\rangle * (+1) + \langle A|b\rangle \langle b|A\rangle * (-1)$$

A partir desse somatório, definimos uma entidade chamada operador linear, designado aqui como  $L$  tal que:

$$\text{Média} = \langle A|L|A\rangle.$$

Definimos que a ação do operador  $L$  “sanduichado” pelo vetor  $A$  é a soma descrita acima:

Se  $|A\rangle$  for um vetor da base:

$$\langle c|L|c\rangle = \langle c|c\rangle \langle c|c\rangle * (+1) + \langle c|b\rangle \langle b|c\rangle * (-1) = 1$$

$$\langle b|L|b\rangle = \langle b|c\rangle \langle c|b\rangle * (+1) + \langle b|b\rangle \langle b|b\rangle * (-1) = -1$$

Nessas expressões podemos encarar  $L$  como modificando os vetores  $|c\rangle$  ou  $|b\rangle$ , e produzindo outro vetor, resultando nos produtos escalares:

$$\langle c|c1\rangle = 1 \text{ e } \langle b|b1\rangle = -1. \text{ Onde } |c1\rangle = L|c\rangle \text{ e } |b1\rangle = L|b\rangle$$

Para satisfazer a esses resultados,  $|c1\rangle = L|c\rangle = |c\rangle$  e  $|b1\rangle = L|b\rangle = -|b\rangle$



Resumindo: a ação do operador  $L$  sobre os vetores da base os modifica, mas de modo peculiar. Eles são apenas multiplicados por uma constante.

Esses tipos de vetores são chamados autovetores desse operador, e as constantes multiplicativas são seus autovalores.

Do mesmo modo como  $\langle A|L|A\rangle$  pode ser encarado como o produto escalar  $\langle A|A1\rangle$ , podemos aplicar  $L$  sobre o vetor à sua esquerda:  $\langle A1|A\rangle$ . Como isso expressa o mesmo número real positivo (o valor médio), segue-se que  $L|A\rangle$  e  $\langle A|L$  são complexos conjugados. Por essa propriedade, o operador é chamado Hermitiano.

Quando aplicado sobre um autovetor, vimos que o resultado é esse vetor multiplicado por uma constante:

$$L|A\rangle = |A1\rangle = \alpha|A\rangle, \text{ onde } |A\rangle \text{ é um autovetor e } \alpha \text{ um autovalor.}$$

Também é verdade que:  $\langle A|L = \langle A1| = \langle A|\alpha^*$ , já que é o complexo conjugado de  $\alpha|A\rangle$ .

$$\text{Multiplicando a primeira expressão por } \langle A| \Rightarrow \langle A|L|A\rangle = \langle A|\alpha|A\rangle$$

$$\text{Multiplicando a segunda expressão por } |A\rangle \Rightarrow \langle A|L|A\rangle = \langle A|\alpha^*|A\rangle$$

A conclusão é que  $\alpha = \alpha^*$ , os autovalores de um operador Hermitiano são sempre reais.

Usamos no exemplo do operador  $L$ , a base  $|c\rangle$  e  $|b\rangle$  porque escolhemos o segundo dispositivo com o lado “para cima” alinhado com o eixo z do laboratório. Observamos que  $|c\rangle$  e  $|b\rangle$  são autovetores de  $L$ , com autovalores 1 e -1. Vamos por isso batizar esse operador como  $\sigma_z$ .

Caso o alinhamento do segundo dispositivo tivesse seu lado “para cima” alinhado com o eixo x do laboratório, o valor esperado para o spin de uma partícula preparado num estado  $|A\rangle$  no primeiro dispositivo seria:

$$\text{Média} = \langle A|d\rangle\langle A| * (+1) + \langle A|e\rangle\langle e|A\rangle * (-1)$$

Chamando o operador correspondente de  $\sigma_x$ :

$$\text{Média} = \langle A|\sigma_x|A\rangle.$$

Aplicando o operador aos vetores da base correspondente à posição do dispositivo:

$$\langle d|\sigma_x|d\rangle = \langle d|d\rangle\langle d|d\rangle * (+1) + \langle d|e\rangle\langle e|d\rangle * (-1) = 1$$

$$\langle e|\sigma_x|e\rangle = \langle e|d\rangle\langle d|e\rangle * (+1) + \langle e|e\rangle\langle e|e\rangle * (-1) = -1$$

$$|\sigma_x|d\rangle = |d1\rangle = |d\rangle \text{ e } |\sigma_x|e\rangle = |e1\rangle = -|e\rangle$$

Novamente os vetores da base são autovetores do operador, com autovalores 1 e -1.

Se expressarmos  $|d\rangle$  e  $|e\rangle$  na base  $|c\rangle, |b\rangle$ :

$$\sigma_x |d\rangle = \sigma_x (1 / \sqrt{2} |c\rangle + 1 / \sqrt{2} |b\rangle) = 1 / \sqrt{2} |c\rangle + 1 / \sqrt{2} |b\rangle$$

$$\sigma_x |e\rangle = \sigma_x (1 / \sqrt{2} |c\rangle - 1 / \sqrt{2} |b\rangle) = -1 / \sqrt{2} |c\rangle + 1 / \sqrt{2} |b\rangle$$

Como o operador é linear, podemos aplicar a propriedade distributiva:

$$\sigma_x |d\rangle = (1 / \sqrt{2}) \sigma_x |c\rangle + (1 / \sqrt{2}) \sigma_x |b\rangle = (1 / \sqrt{2}) |c\rangle + (1 / \sqrt{2}) |b\rangle$$

$$\sigma_x |e\rangle = (1 / \sqrt{2}) \sigma_x |c\rangle - (1 / \sqrt{2}) \sigma_x |b\rangle = -(1 / \sqrt{2}) |c\rangle + (1 / \sqrt{2}) |b\rangle$$

Aqui observamos a diferença na aplicação do operador a vetores de outra base. Em vez de multiplicar o (auto)vetor por uma constante, o operador transforma esse vetor em um outro. Rearranjando as expressões:

$$\sigma_x |d\rangle = (1 / \sqrt{2}) \sigma_x |c\rangle + (1 / \sqrt{2}) \sigma_x |b\rangle = (1 / \sqrt{2}) |b\rangle + (1 / \sqrt{2}) |c\rangle$$

$$\sigma_x |e\rangle = (1 / \sqrt{2}) \sigma_x |c\rangle - (1 / \sqrt{2}) \sigma_x |b\rangle = (1 / \sqrt{2}) |b\rangle - (1 / \sqrt{2}) |c\rangle$$

A ação do operador  $\sigma_x$  sobre  $|c\rangle$  é transformá-lo em  $|b\rangle$  e vice versa.

Resta descrever a situação de  $\sigma_y$  que corresponde ao lado “para cima” do segundo dispositivo alinhado com o eixo y do laboratório.

$$\text{Média} = \langle A | f \rangle \langle f | A \rangle * (+1) + \langle A | t \rangle \langle t | A \rangle * (-1)$$

$$\text{Média} = \langle A | \sigma_y | A \rangle.$$

Aplicando o operador aos vetores da base correspondente à posição do dispositivo:

$$\langle f | \sigma_y | f \rangle = \langle f | f \rangle \langle f | f \rangle * (+1) + \langle f | t \rangle \langle t | f \rangle * (-1) = 1$$

$$\langle t | \sigma_y | t \rangle = \langle t | f \rangle \langle f | t \rangle * (+1) + \langle t | t \rangle \langle t | t \rangle * (-1) = -1$$

$$| \sigma_y | f \rangle = | f_1 \rangle = | f \rangle \text{ e } | \sigma_y | t \rangle = | t_1 \rangle = - | t \rangle$$

Como antes, os vetores da base são autovetores do operador, com autovalores 1 e -1.

Se expressarmos  $|f\rangle$  e  $|t\rangle$  na base  $|c\rangle, |b\rangle$ :

$$\sigma_y |f\rangle = \sigma_y (1 / \sqrt{2} |c\rangle + (i / \sqrt{2}) |b\rangle) = (1 / \sqrt{2}) |c\rangle + (i / \sqrt{2}) |b\rangle$$

$$\sigma_y |t\rangle = \sigma_y (1 / \sqrt{2} |c\rangle - (i / \sqrt{2}) |b\rangle) = -(1 / \sqrt{2}) |c\rangle + (i / \sqrt{2}) |b\rangle$$

Aplicando a propriedade distributiva:

$$\sigma_y |f\rangle = (1 / \sqrt{2}) \sigma_y |c\rangle + (i / \sqrt{2}) \sigma_y |b\rangle = (1 / \sqrt{2}) |c\rangle + (i / \sqrt{2}) |b\rangle$$

$$\sigma_y|t\rangle = (1/\sqrt{2})\sigma_y|c\rangle - (i/\sqrt{2})\sigma_y|b\rangle = -(1/\sqrt{2})|c\rangle + (i/\sqrt{2})|b\rangle$$

Rearranjando as expressões:

$$\sigma_y|f\rangle = (1/\sqrt{2})\sigma_y|c\rangle + (i/\sqrt{2})\sigma_y|b\rangle = (i/\sqrt{2})|b\rangle + (1/\sqrt{2})|c\rangle$$

$$\sigma_y|t\rangle = (1/\sqrt{2})\sigma_y|c\rangle - (i/\sqrt{2})\sigma_y|b\rangle = i/\sqrt{2}|b\rangle - (1/\sqrt{2})|c\rangle$$

A ação do operador  $\sigma_y$  sobre  $|c\rangle$  é transformá-lo em  $i|b\rangle$ , e sobre  $|b\rangle$ , é transformá-lo em  $-i|c\rangle$ .

Os operadores  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  e  $\sigma_z$  tem como autovetores, os seus vetores de base e como autovalores os resultados possíveis do experimento. Esse último fato, e mais seu emprego na expressão para o valor médio de um vetor de estado, é de grande importância na mecânica quântica. Os operadores são chamados por essa razão de observáveis. Para um mesmo vetor de estado, pode haver diversos observáveis, como no caso de  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  e  $\sigma_z$ .

Os operadores  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  e  $\sigma_z$  também podem ser expressos por matrizes, desde que se defina a base de autovetores. Os autovetores de  $\sigma_z$ , são  $|c\rangle$  e  $|b\rangle$ :

Matriz  $\sigma_x$ :

$$\begin{array}{l} \langle c|\sigma_x|c\rangle \quad \langle c|\sigma_x|b\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle c|b\rangle \quad \langle c|c\rangle \quad \Rightarrow \quad 0 \quad 1 \\ \langle b|\sigma_x|c\rangle \quad \langle b|\sigma_x|b\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle b|b\rangle \quad \langle b|c\rangle \quad \Rightarrow \quad 1 \quad 0 \end{array}$$

Matriz  $\sigma_y$ :

$$\begin{array}{l} \langle c|\sigma_y|c\rangle \quad \langle c|\sigma_y|b\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle c|ib\rangle \quad \langle c|-ic\rangle \Rightarrow \quad 0 \quad -i \\ \langle b|\sigma_y|c\rangle \quad \langle b|\sigma_y|b\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle b|ib\rangle \quad \langle b|-ic\rangle \quad \Rightarrow \quad i \quad 0 \end{array}$$

Matriz  $\sigma_z$ :

$$\begin{array}{l} \langle c|\sigma_z|c\rangle \quad \langle c|\sigma_z|b\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle c|c\rangle \quad \langle c|-b\rangle \Rightarrow \quad 1 \quad 0 \\ \langle b|\sigma_z|c\rangle \quad \langle b|\sigma_z|b\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle b|c\rangle \quad \langle b|-b\rangle \quad \Rightarrow \quad 0 \quad -1 \end{array}$$

Cada operador Hermitiano corresponde a um observável, e seus autovalores (que como vimos são números reais) são os resultados possíveis de uma medida.

Dado um operador Hermitiano, sua aplicação sobre seus autovetores  $|A1\rangle$  e  $|A2\rangle$  resulta em:

$$L|A1\rangle = \lambda_1|A1\rangle \text{ e}$$

$$L|A2\rangle = \lambda_2|A2\rangle$$

Onde  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os seus autovalores.

Como o operador é Hermitiano podemos mudar a primeira expressão para o complexo conjugado:

$$\langle A1|L = \lambda_1\langle A1|$$

$$L|A2\rangle = \lambda_2|A2\rangle$$

Fazendo o produto escalar com  $|A2\rangle$  na primeira expressão e com  $\langle A1|$  na segunda:

$$\langle A1|L|A2\rangle = \lambda_1\langle A1|A2\rangle$$

$$\langle A1|L|A2\rangle = \lambda_2\langle A1|A2\rangle$$

Subtraindo termos a termo:

$$(\lambda_1 - \lambda_2)\langle A1|A2\rangle = 0$$

Se os autovalores forem diferentes, os vetores da base serão ortogonais.

Obs: mesmo que os autovalores sejam iguais, é possível encontrar uma base de autovetores ortogonais.

Uma confusão frequente é a de que aplicar um operador a um vetor de estado é equivalente à mudança do vetor de estado como resultado de uma medida. Embora os operadores hermitianos sejam observáveis, e portanto intimamente ligados ao conceito de medida, a afirmação acima não é válida. Por exemplo, se aplicarmos o operador  $\sigma_z$  ao vetor  $|d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|c\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle$ , o resultado será:

$$\sigma_z|d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_z|c\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_z|b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|c\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|b\rangle$$

Já se fizermos uma medição com o dispositivo orientado de forma ao seu lado “para cima” estar alinhado com o eixo z do laboratório => medição do observável  $\sigma_z$ , sabemos que o resultado será +1 ou -1. E a partícula após a medição estará respectivamente no estado  $|c\rangle$  ou  $|b\rangle$  e não em alguma combinação linear deles.

Já vimos os autovetores de cada observável  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ . Sabemos que com isso podemos calcular a probabilidade de obter um ou outro autovalor (+1 ou -1) de acordo com o estado do spin da partícula que chegue ao medidor orientado em algum desses eixos:

Para o vetor de estado  $|A\rangle$  e o observável  $\sigma_x$  por exemplo:

$$P(+1) = \langle d|A\rangle\langle A|d\rangle, P(-1) = \langle e|A\rangle\langle A|e\rangle, \text{ e o valor médio:}$$

$$\langle A | \sigma_x | A \rangle = \langle d | A \rangle \langle A | d \rangle + \langle e | A \rangle \langle A | e \rangle$$

A regra é sempre saber os autovetores e autovalores do respectivo observável e calcular conforme acima.

E se quisermos orientar o dispositivo de medição num ângulo diferente de qualquer dos 3 eixos principais? Quais são os autovalores e autovetores desse novo observável?

Para isso definimos um sistema de coordenadas esféricas no laboratório, de modo que  $\theta$  seja o ângulo da vertical do dispositivo em relação ao eixo z, e  $\phi$  o ângulo que a projeção dessa vertical no plano horizontal faz com o eixo x.

O operador linear dessa posição de medida será a soma vetorial de suas componentes  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ . Sua ação sobre um vetor de estado  $|A\rangle$  será:

$$\sigma |A\rangle = \sigma_z \cos(\theta) |A\rangle + \sigma_x \sin(\theta) \cos(\phi) |A\rangle + \sigma_y \sin(\theta) \sin(\phi) |A\rangle$$

Se expressarmos  $|A\rangle$  na base  $|c\rangle$  e  $|b\rangle$ :  $|A\rangle = \alpha_1 |c\rangle + \alpha_2 |b\rangle$ , onde  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são números complexos.

$$\sigma |A\rangle = \cos(\theta) \sigma_z (\alpha_1 |c\rangle + \alpha_2 |b\rangle) + \sin(\theta) \cos(\phi) \sigma_x (\alpha_1 |c\rangle + \alpha_2 |b\rangle) + \sin(\theta) \sin(\phi) \sigma_y (\alpha_1 |c\rangle + \alpha_2 |b\rangle)$$

Aplicando a propriedade distributiva:

$$\sigma |A\rangle = \cos(\theta) (\alpha_1 \sigma_z |c\rangle + \alpha_2 \sigma_z |b\rangle) + \sin(\theta) \cos(\phi) (\alpha_1 \sigma_x |c\rangle + \alpha_2 \sigma_x |b\rangle) + \sin(\theta) \sin(\phi) (\alpha_1 \sigma_y |c\rangle + \alpha_2 \sigma_y |b\rangle)$$

Usando o resultado que já vimos sobre a ação dos operadores  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  sobre os vetores  $|c\rangle$  e  $|b\rangle$ ,

$$\sigma |A\rangle = \cos(\theta) (\alpha_1 |c\rangle - \alpha_2 |b\rangle) + \sin(\theta) \cos(\phi) (\alpha_1 |b\rangle + \alpha_2 |c\rangle) + \sin(\theta) \sin(\phi) (i\alpha_1 |b\rangle - i\alpha_2 |c\rangle)$$

Agrupando os vetores:

$$\sigma |A\rangle = (\cos(\theta) \alpha_1 + \sin(\theta) (\cos(\phi) - i \sin(\phi)) \alpha_2) |c\rangle + (-\cos(\theta) \alpha_2 + \sin(\theta) (\cos(\phi) + i \sin(\phi)) \alpha_1) |b\rangle. \text{ A expressão } \cos(\phi) + i \sin(\phi) \text{ fica mais compacta como } \exp(i\phi),$$

$$\sigma |A\rangle = (\cos(\theta) \alpha_1 + \sin(\theta) \exp(-i\phi) \alpha_2) |c\rangle + (-\cos(\theta) \alpha_2 + \sin(\theta) \exp(i\phi) \alpha_1) |b\rangle$$

Para ser possível determinar probabilidades e valor médio de  $\sigma$  devemos determinar seus autovalores e autovetores:

$$\sigma |A\rangle = \lambda |A\rangle \Rightarrow \lambda (\alpha_1 |c\rangle + \alpha_2 |b\rangle) = \lambda \alpha_1 |c\rangle + \lambda \alpha_2 |b\rangle$$

$$(\cos(\theta) \alpha_1 + \sin(\theta) \exp(-i\phi) \alpha_2) |c\rangle = \lambda \alpha_1 |c\rangle$$

$$(-\cos(\theta) \alpha_2 + \sin(\theta) \exp(i\phi) \alpha_1) |b\rangle = \lambda \alpha_2 |b\rangle$$

$$(\cos(\theta) - \lambda) \alpha_1 + \sin(\theta)\exp(-i\phi) \alpha_2 = 0$$

$$(-\cos(\theta) - \lambda) \alpha_2 + \sin(\theta)\exp(i\phi) \alpha_1 = 0$$

Por inspeção,

$$\lambda = 1, \alpha_1 = \sin(\theta)\exp(-i\phi) \text{ e } \alpha_2 = 1 - \cos(\theta)$$

$$\lambda = -1, \alpha_1 = \cos(\theta) - 1 \text{ e } \alpha_2 = \sin(\theta)\exp(i\phi)$$

Só que os coeficientes  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  devem ser normalizados:

Para o caso do autovalor  $\lambda = 1$ :

$$\alpha_1^* \alpha_1 + \alpha_2^* \alpha_2 = 1 \Rightarrow (\sin^2(\theta) + (1 - \cos(\theta))^2) / d^2 = 1 \Rightarrow d = 1 / \sqrt{2(1 - \cos(\theta))}$$

$$\text{Logo } \alpha_1 = \sin(\theta)\exp(-i\phi) / \sqrt{2(1 - \cos(\theta))}$$

$$\text{e } \alpha_2 = (1 - \cos(\theta)) / \sqrt{2(1 - \cos(\theta))}$$

$$\alpha_1 = \sqrt{2(1 + \cos(\theta))} \sin(\theta)e^{-i\phi} / (\sqrt{2(1 + \cos(\theta))} \sqrt{2(1 - \cos(\theta))}) \Rightarrow$$

$$\alpha_1 = \sqrt{2(1 + \cos(\theta))} e^{-i\phi} / 2 \text{ e } \alpha_2 = \sqrt{2(1 - \cos(\theta))} / 2$$

Para o autovalor  $\lambda = -1$ :

$$\alpha_1^* \alpha_1 + \alpha_2^* \alpha_2 = 1 \Rightarrow ((\cos(\theta) - 1)^2 + \sin^2(\theta)) / d = 1 \Rightarrow d = 2(1 - \cos(\theta)).$$

$$\text{Logo } \alpha_2 = \sin(\theta)e^{i\phi} / \sqrt{2(1 - \cos(\theta))} \text{ e } \alpha_1 = (\cos(\theta) - 1) / \sqrt{2(1 - \cos(\theta))}$$

$$\alpha_2 = \sqrt{(1 + \cos(\theta))} \sin(\theta)e^{i\phi} / (\sqrt{2(1 - \cos(\theta))} \sqrt{(1 + \cos(\theta))}) \Rightarrow$$

$$\alpha_2 = \sqrt{(1 + \cos(\theta))} e^{i\phi} / \sqrt{2} \text{ e } \alpha_1 = -\sqrt{(1 - \cos(\theta))} / \sqrt{2}$$

Resumindo:

$$\text{Autovalor } \lambda = 1, \alpha_1 = \sqrt{(1 + \cos(\theta))} e^{-i\phi} / \sqrt{2} \text{ e } \alpha_2 = \sqrt{(1 - \cos(\theta))} / \sqrt{2}$$

$$\text{Autovalor } \lambda = -1, \alpha_1 = -\sqrt{(1 - \cos(\theta))} / \sqrt{2} \text{ e } \alpha_2 = \sqrt{(1 + \cos(\theta))} e^{i\phi} / \sqrt{2}$$

Denominando esses autovetores do operador  $\sigma$  de  $I_1$  e  $I_2$  (inclinado 1 e inclinado2):

$$|I1\rangle = \left( \frac{\sqrt{1+\cos(\theta)}}{\sqrt{2}} e^{-i\phi} |c\rangle + \frac{\sqrt{1-\cos(\theta)}}{\sqrt{2}} |b\rangle \right)$$

$$|I2\rangle = \left( \frac{-\sqrt{1-\cos(\theta)}}{\sqrt{2}} |c\rangle + \frac{\sqrt{1+\cos(\theta)}}{\sqrt{2}} e^{i\phi} |b\rangle \right)$$

A probabilidade de um vetor no estado  $|c\rangle$  fornecer o resultado +1 é:

$$P(+1) = \langle I1|c\rangle\langle c|I1\rangle = (1 + \cos(\theta)) / 2.$$

Se  $\theta$  for bem próximo de zero, ou seja se o observável tiver apenas um pequeno desvio em relação a  $\sigma_z$ , a probabilidade será praticamente 1, e se for 90 graus será 1/2 como era de se esperar.

O valor esperado para  $|c\rangle$  será:

$$\langle c|\sigma|c\rangle = \langle I1|c\rangle\langle c|I1\rangle(+1) + \langle I2|c\rangle\langle c|I2\rangle(-1) =$$

$$= (1 + \cos(\theta)) / 2 - (1 - \cos(\theta)) / 2 = \cos(\theta).$$

O valor esperado tende a 1 para inclinação próxima à vertical para cima, tende a zero para inclinação próxima à horizontal e a -1 para a vertical para baixo.

## Variação dos vetores de estado com o tempo

Em mecânica clássica, um determinado sistema pode ter alguma característica constante, como sua energia, seu momento, ou seu momento angular. Mas sua posição por exemplo pode variar com o tempo, em relação a um dado sistema de coordenadas.

Em mecânica quântica, os vetores de estado associados a um sistema podem variar com o tempo, enquanto alguns operadores permanecem constantes.

Embora as medidas feitas a cada momento dependam de probabilidades, a dependência dos vetores de estado com o tempo é tão determinística como na mecânica clássica. Dado um sistema isolado, com vetores de estado  $|A\rangle$  e  $|B\rangle$  em sua configuração inicial, é possível determinar a cada instante de tempo, os novos vetores de estado  $|A(t)\rangle$  e  $|B(t)\rangle$

Esse determinismo tem consequências: se os vetores de estado são ortogonais, isso significa que há um observável que distingue sem ambiguidade um do outro. Se um vetor é  $|c\rangle$  e outro  $|b\rangle$ , autovetores do observável  $\sigma_z$ , todas as medidas de  $|c\rangle$  desse observável resultarão em +1, seu autovalor. E todas as medidas de  $|b\rangle$  resultarão em -1.

Se nesse sistema, os dois vetores mudarem ao longo do tempo, haverá a cada instante de tempo algum observável onde eles poderão ser medidos sem ambiguidade. Será possível prever por exemplo daí a 10 segundos qual a medida de  $|c(t)\rangle$  e  $|b(t)\rangle$  nesse observável. E para que isso seja possível,  $|c(t)\rangle$  e  $|b(t)\rangle$  devem permanecer ortogonais.

A mudança dos vetores de estado com o tempo é definida por um mesmo operador  $U$ :  $|c(t)\rangle = U(t)|c\rangle$  e  $|b(t)\rangle = U(t)|b\rangle$ . E exigência da ortogonalidade implica que:  $\langle b|U^\dagger(t)U(t)|c\rangle = 0$ .  $U^\dagger(t)$  é o conjugado hermitiano de  $U(t)$ .

Como as bases são normalizadas além de ortogonais, o produto acima será zero para bases diferentes como  $|c(t)\rangle$  e  $|b(t)\rangle$ , e 1 se forem iguais, porque nesse caso o vetor resultante da operação à esquerda será o mesmo do resultante da operação à direita.

O operador que atua dessa forma na em sua base:  $U^\dagger U = I$  é chamado unitário. Diz-se assim que a evolução no tempo de sistemas quânticos é unitária.

Uma consequência desse fato é que para dois vetores  $|A\rangle = \alpha_1|c\rangle + \beta_1|d\rangle$  e  $|B\rangle = \alpha_2|c\rangle + \beta_2|d\rangle$ , o valor inicial do produto escalar é  $\langle A|B\rangle = \alpha_1^*\alpha_2 + \beta_1^*\beta_2$ . Após um tempo  $t$ :  $\langle A|B\rangle = \langle A|U^\dagger(t)U(t)|B\rangle = \langle c|\alpha_1^*U^\dagger(t)U(t)\alpha_2|c\rangle + \langle b|\beta_1^*U^\dagger(t)U(t)\beta_2|b\rangle = \alpha_1^*\alpha_2\langle c|U^\dagger(t)U(t)|c\rangle + \beta_1^*\beta_2\langle b|U^\dagger(t)U(t)|b\rangle = \alpha_1^*\alpha_2 + \beta_1^*\beta_2$ . O produto escalar se conserva na evolução temporal dos vetores do sistema.



Suponhamos uma transformação após um tempo muito pequeno. Se o tempo fosse zero, o vetor de estado não teria nenhuma alteração,  $|A_0\rangle = I|A\rangle = |A\rangle$ . O operador unitário seria apenas a matriz identidade. Para um tempo  $\varepsilon$ ,  $U = I - i\varepsilon H$ , onde o sinal negativo, o número imaginário  $i$  e o operador  $H$  terão seu significado explicado a seguir.

O conjugado hermitiano de  $U$ ,  $U^\dagger = I + i\varepsilon H^\dagger$ .

Pela definição de  $U$ ,  $U U^\dagger = (I - i\varepsilon H)(I + i\varepsilon H^\dagger) = I$

Desprezando o termo quadrático de  $\varepsilon$ :  $I + i\varepsilon H^\dagger - i\varepsilon H = I \Rightarrow H = H^\dagger$ .

$H$  é portanto um operador hermitiano, e portanto um observável, contendo um conjunto ortonormal de autovetores e autovalores. Na mecânica clássica o Hamiltoniano é um operador que corresponde à energia do sistema ([ver anexo 6](#)). Veremos que  $H$  é o operador quântico Hamiltoniano, e seus autovalores correspondem à energia do sistema.

$$|A(\varepsilon)\rangle = U|A_0\rangle = (I - i\varepsilon H)|A_0\rangle = |A_0\rangle - i\varepsilon H|A_0\rangle \Rightarrow (|A(\varepsilon)\rangle - |A_0\rangle) / \varepsilon = -iH|A_0\rangle.$$

O limite em que  $\varepsilon$  tende a zero:  $d|A\rangle/dt = -iH|A\rangle$ . Essa é a equação geral de Schroedinger dependente do tempo. Para expressar  $H$  em Joules, unidade de energia do sistema internacional, é preciso introduzir a constante de Planck  $\hbar$ , e a equação se torna:

$$d|A\rangle/dt = -(i/\hbar) H|A\rangle.$$

O valor médio de  $|A\rangle$ , para um observável  $L$  é:  $\langle A|L|A\rangle$ . A sua variação com o tempo e:  $d\langle A|L|A\rangle/dt = (d\langle A|/dt) L|A\rangle + \langle A|L (d|A\rangle/dt) = (i/\hbar) \langle A|HL|A\rangle - (i/\hbar) \langle A|LH|A\rangle = -(i/\hbar) \langle A|(LH - HL)|A\rangle$ .

A expressão  $LH - HL$  também é um operador hermitiano, e portanto um observável, sendo chamada de comutador desses dois operadores e simbolizada como:  $[L,H]$ .

Resumindo:  $d\langle L\rangle/dt = (-i/\hbar) \langle [L,H]\rangle$ . A derivada em relação ao tempo do valor médio de um observável é função de um outro observável, o seu comutador com o Hamiltoniano do sistema.

Um exemplo de Hamiltoniano é a energia associada ao spin de um elétron em um campo magnético. No caso de um experimento clássico de um objeto carregado girando num campo magnético, a energia é proporcional ao produto escalar do momento magnético do objeto com o vetor campo magnético ([ver anexo 18](#)). Para o caso quântico, a expressão é similar:  $H = k\sigma \cdot B$ . O produto  $k\sigma$  é o momento de dipolo magnético da partícula. Um ponto importante é que o produto escalar aqui não é

entre o vetor de estado do elétron e o campo magnético, e sim entre um operador  $\sigma$  e o campo. O vetor de estado não é em geral um autovetor de  $\sigma$ .

No caso do campo magnético estar na direção z:  $\mathbf{H} = k \sigma_z \cdot \mathbf{B}_z$ . Renomeando a constante de proporcionalidade, juntamente com o valor do campo magnético:  $\mathbf{H} = (\hbar\omega / 2) \sigma_z$ . O significado do fator  $\frac{1}{2}$  aparecerá a seguir.

Como  $\mathbf{H}$  é um múltiplo de  $\sigma_z$ , tem os mesmos autovetores.

Aplicando a fórmula do valor médio da derivada em relação ao tempo:

$$\partial\sigma_x/\partial t = (-i/\hbar) \langle [\sigma_x, \mathbf{H}] \rangle = (-i/\hbar) (\hbar\omega / 2) \langle [\sigma_x, \sigma_z] \rangle$$

$[\sigma_x, \sigma_z] = \sigma_x\sigma_z - \sigma_z\sigma_x$ . A ação de  $\sigma_z$  sobre um vetor expresso pelos autovetores de  $\sigma_z$  é:

$$\sigma_z(\alpha|c\rangle + \beta|b\rangle) = \alpha\sigma_z|c\rangle + \beta\sigma_z|b\rangle = \alpha|c\rangle - \beta|b\rangle.$$

Aplicando agora  $\sigma_x$  sobre esse vetor transformado:  $\sigma_x(\alpha|c\rangle - \beta|b\rangle) = (\alpha\sigma_x|c\rangle - \beta\sigma_x|b\rangle) = \alpha|b\rangle - \beta|c\rangle$ .

Fazendo a mesma operação na ordem inversa, para achar  $\sigma_z\sigma_x$ :

$\sigma_z\sigma_x(\alpha|c\rangle + \beta|b\rangle) = (-\alpha|b\rangle + \beta|c\rangle)$ , que é o mesmo vetor acima com o sinal trocado.

Portanto,  $[\sigma_x, \sigma_z] (\alpha|c\rangle + \beta|b\rangle) = 2(\alpha|b\rangle - \beta|c\rangle)$ .

Por outro lado, sabemos que  $\sigma_y(\alpha|c\rangle + \beta|b\rangle) = (\alpha\sigma_y|c\rangle + \beta\sigma_y|b\rangle) = i\alpha|b\rangle - i\beta|c\rangle$ ,

De onde:  $[\sigma_x, \sigma_z] = -2i\sigma_y$ .

De forma análoga podemos mostrar que  $[\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x$ .

Finalmente:

$$\langle \partial\sigma_x/\partial t \rangle = (-i/\hbar) \langle [\sigma_x, \mathbf{H}] \rangle = (-i/\hbar) (\hbar\omega / 2) \langle [\sigma_x, \sigma_z] \rangle = -\omega \langle \sigma_y \rangle$$

$$\langle \partial\sigma_y/\partial t \rangle = (-i/\hbar) \langle [\sigma_y, \mathbf{H}] \rangle = (-i/\hbar) (\hbar\omega / 2) \langle [\sigma_y, \sigma_z] \rangle = \omega \langle \sigma_x \rangle$$

$$\langle \partial\sigma_z/\partial t \rangle = (-i/\hbar) \langle [\sigma_z, \mathbf{H}] \rangle = (-i/\hbar) (\hbar\omega / 2) \langle [\sigma_z, \sigma_z] \rangle = 0$$

Interpretando esses resultados, o que é o valor médio da derivada temporal de um observável? Suponhamos que para vários sistemas identicamente preparados, se meça o observável  $\sigma_x$  após um tempo  $t-\varepsilon/2$  após a preparação, e anota-se os resultados. Depois repete-se a mesma coisa para um tempo  $t+\varepsilon/2$ . E finalmente repetirmos as medidas para o observável  $\sigma_y$  após o tempo  $t$ , a diferença entre os valores médios obtidos de  $\sigma_x$  divididos por  $\varepsilon$  tenderá a convergir para o valor médio obtido para  $\sigma_y$ , para um número muito grande de medições, quando o valor de  $\varepsilon$  tender a zero.

É importante lembrar que cada medida individual de spin (autovalores do observável  $\sigma_z$ ) terá como resultado +1 ou -1. Como  $H = (\hbar\omega / 2) \sigma_z$  no exemplo acima, os autovalores da energia são:  $+\hbar\omega / 2$  e  $-\hbar\omega / 2$ .

Num caso mais geral, onde  $H = (\hbar\omega / 2) \sigma \cdot n$ , quais são os autovetores e autovalores de  $H$ ?

Como vimos no capítulo anterior, os autovetores e autovalores de  $\sigma \cdot n$  são:

Autovalor  $\lambda = 1$ ,

$$\text{Autovetor} = \left( \frac{\sqrt{1+\cos(\theta)}}{\sqrt{2}} e^{-i\phi} \right) |c\rangle + \left( \frac{\sqrt{1-\cos(\theta)}}{\sqrt{2}} \right) |b\rangle$$

Autovalor  $\lambda = -1$

$$\text{Autovetor} = \left( \frac{\sqrt{1-\cos(\theta)}}{\sqrt{2}} \right) |c\rangle + \left( \frac{\sqrt{1+\cos(\theta)}}{\sqrt{2}} e^{i\phi} \right) |b\rangle$$

Portanto os autovalores de  $H$  são:  $\hbar\omega / 2$  e  $-\hbar\omega / 2$ .

Os autovetores são idênticos aos de  $\sigma \cdot n$  já que esses estão normalizados.

A expressão  $H|A\rangle = \lambda|A\rangle$  para determinar autovetores e autovalores de  $H$  é chamada equação de Schroedinger independente do tempo

Voltando agora ao propósito de definir a variação de um vetor de estado com o tempo, e não apenas verificar a evolução de seus valores médios, a equação de Schroedinger dependente do tempo é:  $\partial|A\rangle/\partial t = - (i/\hbar) H|A\rangle$ .

Como  $H$  é um operador hermitiano,  $|A\rangle$  pode ser expresso como um somatório de seus autovetores:  $|A\rangle = \sum_j \alpha_j(t) |E_j\rangle$ . Aplicando a equação de Schroedinger:

$$\partial \sum_j \alpha_j(t) |E_j\rangle / \partial t = - (i/\hbar) H (\sum_j \alpha_j(t) |E_j\rangle) = - (i/\hbar) (\sum_j \alpha_j(t) E_j |E_j\rangle). \text{ Já que } H|j\rangle = E_j|E_j\rangle.$$

Agrupando os termos, para cada  $j$ :  $\partial \alpha_j(t) / \partial t + (i/\hbar) \alpha_j(t) E_j = 0$ , uma equação diferencial simples, cuja solução é:

$$\alpha_j(t) = \alpha_j(0) \exp(-iE_j t/\hbar)$$

Embora os  $\alpha_j$ , e portanto o vetor de estado que é uma combinação linear deles, variem com o tempo, a probabilidade associada à autovalor de energia  $E_j$  é invariante, pois  $P(E_j) = \alpha_j(t)^* \alpha_j(t) = (\alpha_j(0)^* \exp(iE_j t/\hbar)) (\alpha_j(0) \exp(-iE_j t/\hbar)) = \alpha_j(0)^* \alpha_j(0)$ .

Vejamos em geral qual a probabilidade de um autovalor  $\lambda_a$  para um operador  $L$ , diferente de  $H$ . Se  $V_a$  for o autovetor correspondente a esse autovalor de  $L$ :

$$P(\lambda_a) = \langle V_a | L (\sum \alpha_j(0) \exp(-i\lambda_j t/\hbar) | E_j \rangle \langle E_k | (\sum \alpha_k(0)^* \exp(i\lambda_k t/\hbar)) L | V_a \rangle) = \langle V_a | \lambda_a (\sum \alpha_j(0) \exp(-i\lambda_j t/\hbar) | E_j \rangle \langle E_k | (\sum \alpha_k(0)^* \exp(i\lambda_k t/\hbar)) \lambda_a | V_a \rangle = \lambda_a^2 \langle V_a | E_j \rangle (\sum \alpha_j(0) \exp(-i\lambda_j t/\hbar) | \langle E_k | V_a \rangle (\sum \alpha_k(0)^* \exp(i\lambda_k t/\hbar))$$

Nos termos desse produto de dois somatórios em que  $k=j$ , as exponenciais desaparecem pois são complexos conjugados. Portanto uma parte da solução será:

$$P_0(\lambda_a) = \lambda_a^2 \sum (\langle V_a | E_j \rangle \langle E_j | V_a \rangle \alpha_j(0) \alpha_j(0)^*). \text{ Essa parte da solução independe do tempo.}$$

Todos os demais termos em que  $k \neq j$  dependem do tempo, e cada termo será da forma:

$$\lambda_a^2 \langle V_a | E_j \rangle \langle E_k | V_a \rangle \alpha_k(0)^* \alpha_j(0) \exp(i(\lambda_k - \lambda_j)t/\hbar).$$

No exemplo anterior do spin colocado num campo magnético orientado na direção  $z$ , lembrando que os autovetores de  $H$  são os mesmos de  $\sigma_z$ , temos para o caso do operador  $\sigma_x$ :

$$P(+1) = \sum (\langle d | E_j \rangle \langle E_j | d \rangle \alpha_j(0) \alpha_j(0)^*). \text{ O vetor de estado inicial } |A\rangle = \alpha_1(0) |c\rangle + \alpha_2(0) |b\rangle. \text{ Como } |d\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} |c\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2} |b\rangle,$$

$$P_0(+1) = 1/2 \alpha_1(0) \alpha_1(0)^* + 1/2 \alpha_2(0) \alpha_2(0)^*$$

Além disso, haverá os termos:

$$(\langle d | c \rangle \langle b | d \rangle \alpha_2(0)^* \alpha_1(0) \exp(2it/\hbar)), \text{ e } (\langle d | b \rangle \langle c | d \rangle \alpha_1(0)^* \alpha_2(0) \exp(-2it/\hbar)) = \\ = 1/2 \alpha_2(0)^* \alpha_1(0) \exp(2it/\hbar) \text{ e } 1/2 \alpha_1(0)^* \alpha_2(0) \exp(-2it/\hbar)$$

A probabilidade total será:

$$P(+1) = 1/2 (\alpha_1(0) \alpha_1(0)^* + \alpha_2(0) \alpha_2(0)^* + \alpha_2(0)^* \alpha_1(0) \exp(2it/\hbar) + \alpha_1(0)^* \alpha_2(0) \exp(-2it/\hbar))$$

Expandindo as exponenciais em funções trigonométricas:

$$P(+1) = 1/2 (\alpha_1(0) \alpha_1(0)^* + \alpha_2(0) \alpha_2(0)^* + \alpha_2(0)^* \alpha_1(0) (\cos(2it/\hbar) + i \text{sen}(2it/\hbar)) + \alpha_1(0)^* \alpha_2(0) (\cos(2it/\hbar) - i \text{sen}(2it/\hbar))) \Rightarrow$$

$$P(+1) = 1/2 (\alpha_1(0) \alpha_1(0)^* + \alpha_2(0) \alpha_2(0)^* + (\alpha_1(0)^* \alpha_2(0) + \alpha_2(0)^* \alpha_1(0)) (\cos(2it/\hbar) + i \text{sen}(2it/\hbar) (\alpha_1(0)^* \alpha_2(0) - \alpha_2(0)^* \alpha_1(0))).$$

Como  $\alpha_1(0)^* \alpha_2(0)$  e  $\alpha_2(0)^* \alpha_1(0)$  são complexos conjugados, sua soma elimina a parte imaginária, assegurando que o termo que multiplica o cosseno é real. E sua diferença elimina a parte real, o que assegura que  $i$  vezes o seno seja também real.

Caso  $|A\rangle = |c\rangle \Rightarrow \alpha_1(0) = \alpha_1(0)^* = 1$  e  $\alpha_2(0) = \alpha_2(0)^* = 0$

$P(+1) = 1/2 (1 + 0 + 0\exp(2it/\hbar) + 0\exp(-2it/\hbar)) = 1/2$ , independente do tempo.

Se o observável for  $\sigma_y$  em vez de  $\sigma_x$  e  $|A\rangle = |c\rangle$

$P(+1) = \sum \langle f | E_j \rangle \langle E_j | f \rangle \alpha_j(0) \alpha_j(0)^*$ ,

$P(+1) = 1/2 (1 + 0 + 0\exp(2it/\hbar) + 0\exp(-2it/\hbar)) = 1/2$ , também independente do tempo.

Se  $|A\rangle$  for tal que apenas se exija que a probabilidade inicial de spin +1 seja 1/2 para  $\sigma_z$ , como expresso abaixo em que  $\phi$  e  $\theta$  são arbitrários, como varia  $\sigma_x$  com o tempo?

$|A\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\phi) + i\sin(\phi))|c\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\theta) + i\sin(\theta))|b\rangle$

$P_0(+1) = 1/2 \langle d | c \rangle \langle c | d \rangle + 1/2 \langle d | b \rangle \langle b | d \rangle = 1/4 + 1/4 = 1/2$

Os dois termos dependentes do tempo são:

$$\begin{aligned} \langle d | c \rangle \langle c | d \rangle \frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\theta) - i\sin(\theta)) \frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\phi) + i\sin(\phi)) \exp(2it/\hbar) = \\ = 1/4 \exp(i(\phi - \theta + 2t/\hbar)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle d | b \rangle \langle b | d \rangle \frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\phi) - i\sin(\phi)) \frac{\sqrt{2}}{2}(\cos(\theta) + i\sin(\theta)) \exp(-2it/\hbar) = \\ = 1/4 \exp(i(\theta - \phi - 2t/\hbar)) \end{aligned}$$

Somando esses dois complexos conjugados só fica a parte real (os cossenos).

Adicionando também  $P_0(+1)$ , a expressão completa é:

$$P(+1) = 1/2 + 1/2 \cos(\phi - \theta + 2t/\hbar)$$

Como  $\hbar$  é um número muito pequeno, o cosseno varia de -1 a 1 rapidamente com o tempo, e a probabilidade (+1) varia de 0 a 1 em consequência.

## Princípio da Incerteza

Medir alguma coisa em mecânica quântica é determinar um dos autovalores de um observável. E esse observável é um operador linear Hermitiano. Após a medição, o sistema é deixado no estado correspondente ao autovetor correspondente ao autovalor obtido.

Assim por exemplo, após uma medida do spin de uma partícula, com o dispositivo orientado com o lado “para cima” na direção z positivo, a partícula é deixada no estado  $|c\rangle$  se o resultado da medida for +1. E no estado  $|b\rangle$  se o resultado for -1.

Após medir o observável  $\sigma_z$  como acima, não podemos saber “também” o valor de  $\sigma_x$ , que é um outro observável. Se medirmos  $\sigma_x$ , vamos deixar o sistema no estado  $|d\rangle$  ou  $|e\rangle$ , conforme o autovalor medido. E já não poderemos ter certeza do valor de  $\sigma_z$ .

Entretanto, se nosso sistema for composto por 2 partículas, uma dupla medição como essa é possível. Após a primeira medição, uma das partículas é deixado num estado correspondente a um dos autovetores do observável. Quando a segunda partícula é medida, em um outro observável, o autovetor da primeira não se altera. Se um dos observáveis é **L** e o outro **M**, dizemos que o sistema está num vetor de estado que é simultaneamente autovetor dos operadores **L** e **M**.

Para ver como isso é possível, devemos descrever cada vetor de estado como composto por 2 variáveis, uma para cada partícula:

$|L_1, m_1\rangle, |L_2, m_1\rangle, |L_1, m_2\rangle, |L_2, m_2\rangle$  a base dos autovetores, tanto do operador **L** como do operador **M**. Sendo  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  os autovalores de **L** e  $\mu_1$  e  $\mu_2$  os autovalores de **M**:

$$\mathbf{L} |L_i, m_i\rangle = \lambda_i |L_i, m_i\rangle \text{ e } \lambda_2 |L_2, m_i\rangle \text{ para } i = 1 \text{ ou } 2.$$

$$\mathbf{M} |L_j, m_j\rangle = \mu_1 |L_j, m_1\rangle \text{ e } \mu_2 |L_j, m_2\rangle \text{ para } j = 1 \text{ ou } 2.$$

Se as bases são autovetores dos 2 operadores:

$$\mathbf{M}(\mathbf{L} |L_j, m_i\rangle) = \mu_i \lambda_j |L_j, m_i\rangle \text{ e } \mathbf{L}(\mathbf{M} |L_j, m_i\rangle) = \lambda_j \mu_i |L_j, m_i\rangle \text{ para } i \text{ e } j = 1 \text{ ou } 2.$$

$$\text{Portanto } \mathbf{LM} = \mathbf{ML}, \text{ ou } \mathbf{LM} - \mathbf{ML} = 0 \Rightarrow [\mathbf{L}, \mathbf{M}] = 0.$$

Embora a dedução tenha sido feita para o caso particular de 2 spins, esse resultado é bem geral. A condição necessária e suficiente para que seja possível medir separadamente, sem nenhuma incerteza 2 observáveis, é que eles comutem.

Vimos num dos exercícios do capítulo anterior que  $[\sigma_x, \sigma_z] = -2i\sigma_y$  e  $[\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x$ . Pode ser mostrado também que :  $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$ . O resultado nunca é zero, os operadores não comutam, e não podem ser medidos conjuntamente.

A caracterização da incerteza usa conceitos elementares da estatística. A média de um conjunto de dados em estatística corresponde em mecânica quântica ao valor médio de um observável para um dado vetor de estado:  $\langle A | L | A \rangle$ .

Se construirmos outro observável  $V = L - \langle A | L | A \rangle I$ , lembrando que  $\langle A | L | A \rangle$  é apenas um número real, o efeito de  $V$  sobre o vetor  $|A\rangle$  será  $V|A\rangle = L|A\rangle - \langle A | L | A \rangle |A\rangle$ .

O valor de  $\langle A | V | A \rangle = \langle A | (L|A\rangle - \langle A | L | A \rangle |A\rangle) = \langle A | L | A \rangle - \langle A | L | A \rangle \langle A | A \rangle$ .  
Considerando que  $|A\rangle$  seja normalizado,  $\langle A | V | A \rangle = 0$ .

O operador  $V$  é equivalente a  $L$ , apenas tendo seu valor médio deslocado para zero.

Definimos agora o operador  $V^2$  como  $VV$ , o operador  $V$  aplicado em sequência a um vetor.

A raiz quadrada do valor médio de  $V^2$  aplicado a  $|A\rangle$ ,  $(\langle A | V^2 | A \rangle)^{(1/2)}$  é definida como a incerteza do observável  $L$  para o vetor de estado  $|A\rangle$ . A incerteza corresponde exatamente ao desvio padrão da estatística.

A noção da geometria plana de que a soma de dois lados de um triângulo é sempre maior que o terceiro também pode ser aplicada a vetores: a soma dos módulos de dois vetores é sempre maior ou igual ao módulo da soma dos vetores:

$$|V| + |W| \geq |V + W|.$$

No caso de vetores, as expressões podem ser iguais se eles estiverem alinhados.

Para vetores de números complexos a norma é a raiz do produto pelo complexo conjugado.

$$|V| = (\langle V | V \rangle)^{(1/2)}, |W| = (\langle W | W \rangle)^{(1/2)} \text{ e } |V + W| = [(\langle V | + \langle W |)(|V\rangle + |W\rangle)]^{(1/2)}$$

Elevando ao quadrado a desigualdade acima, já que são todos números positivos:

$$\langle V | V \rangle + \langle W | W \rangle + 2 (\langle V | V \rangle)^{(1/2)} (\langle W | W \rangle)^{(1/2)} \geq \langle V | V \rangle + \langle W | W \rangle + \langle V | W \rangle + \langle W | V \rangle \Rightarrow$$

$$2(\langle V | V \rangle)^{(1/2)} (\langle W | W \rangle)^{(1/2)} \geq \langle V | W \rangle + \langle W | V \rangle$$

Definimos agora os vetores  $|V\rangle$  e  $|W\rangle$  como sendo um resultado da aplicação de operadores a um vetor comum.

$$|V\rangle = L|\psi\rangle \text{ e } |W\rangle = iM|\psi\rangle$$

$$2(\langle \psi | LL | \psi \rangle)^{(1/2)} (\langle \psi | MM | \psi \rangle)^{(1/2)} \geq i\langle \psi | LM | \psi \rangle - i\langle \psi | ML | \psi \rangle \Rightarrow$$

$2(\langle \psi | L^2 | \psi \rangle)^{1/2} (\langle \psi | M^2 | \psi \rangle)^{1/2} \geq i \langle \psi | [LM] | \psi \rangle$  é a incerteza do observável  $L$  e  $(\langle \psi | M^2 | \psi \rangle)^{1/2}$  a incerteza do observável  $M$  como foi definido. Ou como é mais comumente escrita:

$$\Delta L \Delta M \geq 1/2 i \langle \psi | [LM] | \psi \rangle$$

Se tivéssemos definido  $|V\rangle = iL|\psi\rangle$  e  $|W\rangle = M|\psi\rangle \Rightarrow$

$$\Delta L \Delta M \geq 1/2 i \langle \psi | [ML] | \psi \rangle = -1/2 i \langle \psi | [LM] | \psi \rangle \Rightarrow$$

$$\Delta L \Delta M \geq 1/2 |i \langle \psi | [LM] | \psi \rangle|$$

O produto das incertezas dos observáveis não é nunca menor que a metade do módulo do valor médio de seu comutador (multiplicado por  $i$ ).



## Sistemas compostos e produto tensorial

No início do capítulo anterior, falamos da possibilidade de sistemas com 2 spins. Vamos detalhar agora como descrever sistemas compostos desse tipo.

Um vetor em mecânica quântica pode ser descrito como um conjunto de números complexos, onde a ordem importa. Por exemplo o vetor de estado:

$|A\rangle = i\sqrt{2}/2|cb\rangle + \sqrt{2}/2|bc\rangle$  é diferente de  $|B\rangle = i\sqrt{2}/2|bc\rangle + \sqrt{2}/2|cb\rangle$  porque os coeficientes estão multiplicando vetores base diferentes. Podemos dizer que os vetores base funcionam como princípios de ordenação desses conjuntos numéricos que chamamos de vetores.

São necessários 2 vetores de base porque há 2 situações em que a medida do spin é determinada => o número de autovetores (e autovalores) = 2.

Se tivermos um sistema com 2 partículas, cada um com seu spin, podemos após as medidas deixar a primeira num estado e a segunda em outro. E medidas posteriores confirmarão os valores para o spin de cada um deles.

Se quisermos representar os estado do sistema caracterizado por 2 spins termos que usar 4 números complexos:

$$|A\rangle = \alpha_1|cc\rangle + \alpha_2|cb\rangle + \alpha_3|bc\rangle + \alpha_4|bb\rangle.$$

Os vetores de base tem 2 letras porque são formados por spins de 2 partículas. Esse sistema combinado recebe o nome de produto tensorial dos 2 estados simples.

Os coeficientes do vetor combinado  $|A\rangle$  são as amplitudes de probabilidade para cada um dos 4 vetores da base combinada. E esta é o produto tensorial das bases de cada sistema simples.

As bases são autovetores de um determinado operador hermitiano. No caso acima, as designações das bases remetem à  $\sigma_z$ . Mas agora são 2 os observáveis, pois podemos medir separadamente uma partícula e a outra. Vamos designar os componentes dos spins por 2 letras gregas separadas por um símbolo:  $\sigma_z \otimes \tau_z$  no caso é o operador associado a esses autovetores acima. Esse operador é o produto tensorial de 2 operadores, o que é diferente de 2 operadores simplesmente aplicados em sequência a um vetor como vimos até agora. Eles atuam sobre os vetores, modificando apenas o componente respectivo:  $\sigma_z \otimes \tau_z |cb\rangle = -|cb\rangle$ , porque  $\sigma_z |c\rangle = |c\rangle$  e  $\tau_z |b\rangle = -|b\rangle$ .

Como há várias maneiras possíveis de medir o primeiro e o segundo spin, também haverá vários observáveis e seus efeitos sobre os vetores base. Abaixo estão alguns dos efeitos deles sobre a base de autovetores de  $\sigma_z \otimes \tau_z$ .

$\sigma_x \otimes \tau_x  cc\rangle =  bb\rangle$	$\sigma_x \otimes \tau_x  cb\rangle =  bc\rangle$	$\sigma_x \otimes \tau_x  bc\rangle =  cb\rangle$	$\sigma_x \otimes \tau_x  bb\rangle =  cc\rangle$
$\sigma_x \otimes \tau_y  cc\rangle = i bb\rangle$	$\sigma_x \otimes \tau_y  cb\rangle = -i bc\rangle$	$\sigma_x \otimes \tau_y  bc\rangle = i cb\rangle$	$\sigma_x \otimes \tau_y  bb\rangle = -i cc\rangle$
$\sigma_x \otimes \tau_z  cc\rangle =  bc\rangle$	$\sigma_x \otimes \tau_z  cb\rangle = - bb\rangle$	$\sigma_x \otimes \tau_z  bc\rangle =  cc\rangle$	$\sigma_x \otimes \tau_z  bb\rangle = - cb\rangle$
$\sigma_y \otimes \tau_y  cc\rangle = - bb\rangle$	$\sigma_y \otimes \tau_y  cb\rangle =  bc\rangle$	$\sigma_y \otimes \tau_y  bc\rangle =  cb\rangle$	$\sigma_y \otimes \tau_y  bb\rangle = - cc\rangle$
$\sigma_y \otimes \tau_z  cc\rangle = i bc\rangle$	$\sigma_y \otimes \tau_z  cb\rangle = -i bb\rangle$	$\sigma_y \otimes \tau_z  bc\rangle = -i cc\rangle$	$\sigma_y \otimes \tau_z  bb\rangle = i cb\rangle$
$\sigma_z \otimes \tau_z  cc\rangle =  cc\rangle$	$\sigma_z \otimes \tau_z  cb\rangle = - cb\rangle$	$\sigma_z \otimes \tau_z  bc\rangle = - bc\rangle$	$\sigma_z \otimes \tau_z  bb\rangle =  bb\rangle$

Sempre há também a possibilidade de medir apenas um dos spins, deixando o outro em seu estado inalterado. Nesse caso o produto tensorial é de um dos operadores com o operador identidade, ex:  $\sigma_z \otimes I |bb\rangle = -|bb\rangle$ . O operador identidade não modifica o seu lado da operação.

Os autovalores dos observáveis compostos são o produto dos autovalores. Na lista acima a última linha corresponde à ação do observável  $\sigma_z \otimes \tau_z$  sobre cada um dos seus autovetores: podemos ver que os autovalores são pela ordem: +1, -1, -1, +1.

## Estados compostos e correlação

Como vimos, a descrição mais geral de um estado composto de 2 spins (representado na base de autovetores de  $\sigma_z \otimes \tau_z$ ) é:

$$|A\rangle = \alpha_1 |cc\rangle + \alpha_2 |cb\rangle + \alpha_3 |bc\rangle + \alpha_4 |bb\rangle.$$

Um caso particular de estado composto ocorre quando se faz o produto tensorial de 2 estados simples:

$$|Aa\rangle = \alpha_a |c\rangle + \beta_a |b\rangle \quad \text{e} \quad |Ab\rangle = \alpha_b |c\rangle + \beta_b |b\rangle$$

$$|A\rangle = (|Aa\rangle \otimes |Ab\rangle) = \alpha_a \alpha_b |cc\rangle + \alpha_a \beta_b |cb\rangle + \beta_a \alpha_b |bc\rangle + \beta_a \beta_b |bb\rangle.$$

Nesse caso, os coeficientes complexos podem ser fatorados nos componentes de cada um dos estados. O fato de que esse é um caso particular pode ser visto se fizermos  $\alpha_1$  e  $\alpha_4 = 0$  na equação acima por exemplo.:

$$0 |cc\rangle + \alpha_2 |cb\rangle + \alpha_3 |bc\rangle + 0 |bb\rangle$$

Como  $\alpha_1 = 0$ ,  $\alpha_a$  ou  $\alpha_b = 0$ . E como  $\alpha_4 = 0$ ,  $\beta_a$  ou  $\beta_b = 0$ .

Com essas exigências não seria possível um estado  $\alpha_2 |cb\rangle + \alpha_3 |bc\rangle$  com ambos os coeficientes diferentes de zero.

Esses estados compostos resultantes de um produto tensorial de dois estados simples são chamados de estados produto. A característica de um estado produto é a possibilidade de conhecer perfeitamente o estado de um spin, mas esse conhecimento não leva a nenhuma informação sobre o estado do outro spin.

Uma característica dos estados produto é que os coeficientes estão automaticamente normalizados pois como  $\alpha_a \alpha_a^* + \beta_a \beta_a^* = 1$  e  $\alpha_b \alpha_b^* + \beta_b \beta_b^* = 1$ , resulta que  $\alpha_a \alpha_b \alpha_a^* \alpha_b^* + \alpha_a \beta_b \alpha_a^* \beta_b^* + \beta_a \alpha_b \beta_a^* \alpha_b^* + \beta_a \beta_b \beta_a^* \beta_b^* = 1$ .

Outra característica importante é que o número de graus de liberdade é menor no estado produto que no caso geral de um estado composto. Nesse último há apenas uma equação:  $\alpha_1 \alpha_1^* + \alpha_2 \alpha_2^* + \alpha_3 \alpha_3^* + \alpha_4 \alpha_4^* = 1$  amarrando os coeficientes, enquanto naquele há duas, como mostra o parágrafo anterior.

O extremo oposto de um estado produto pode ser visto no vetor:

$$|S\rangle = (1/\sqrt{2})(|cb\rangle - |bc\rangle)$$

Se calcularmos o valor médio de um operador agindo em apenas um dos subsistemas de  $|S\rangle$ :

$\langle S | \sigma_x \otimes I | S \rangle = (1/\sqrt{2})(\langle cb | - \langle bc |)(1/\sqrt{2})(|bb\rangle - |cc\rangle) = 0$ , já que todos os produtos são entre bases ortogonais. O mesmo para  $\sigma_y \otimes I | S \rangle$  e  $\sigma_z \otimes I | S \rangle$ .

O valor médio para todos os componentes do spin de um dos subsistemas é zero. Isso significa que ao contrário do que acontece num sistema simples isolado, nesse tipo de estado composto não há um observável para um dos subsistemas para o qual o valor do spin seja determinado sem ambiguidade. Pelo contrário, a ambiguidade é total, já que o valor médio ser zero implica em igual probabilidade para o spin +1 ou -1.

Se calcularmos agora o valor médio para um produto tensorial de observáveis de cada um dos subsistemas:

$\langle S | \sigma_x \otimes \tau_x | S \rangle = (1/\sqrt{2})(\langle cb | - \langle bc |)(1/\sqrt{2})(|bc\rangle - |cb\rangle) = -1$ . Além disso, observe-se que  $\sigma_x \otimes \tau_x | S \rangle = -|S\rangle$ . O mesmo para  $\langle S | \sigma_y \otimes \tau_y | S \rangle$  e  $\langle S | \sigma_z \otimes \tau_z | S \rangle$

Em todos os casos, não há ambiguidade nos observáveis. Com certeza o valor esperado é -1, o que significa: se o primeiro spin medir 1, o outro medirá -1 e vice versa. Embora como foi mostrado antes, a incerteza seja total quanto à primeira medida. Como pode ser visto nas operações,  $|S\rangle$  é um autovetor para cada um dos 3 observáveis compostos, com autovalor = -1!  $|S\rangle$  é denominado estado *singlet*.

Nesse tipo de estado, existe uma correlação total entre os spins (máximo entanglement), o conhecimento de um permite o conhecimento do outro, mesmo que a priori não haja como saber nada sobre cada um separadamente.

## Matriz de densidade e teste para correlação

Voltemos a situação de um estado composto de 2 spins em sua forma mais geral, expresso na base ortonormal dos autovetores do observável  $\sigma_z \otimes \tau_z$ . Vamos identificar os coeficientes de acordo com esses autovetores.

$$|A\rangle = \alpha_{cc}|cc\rangle + \alpha_{cb}|cb\rangle + \alpha_{bc}|bc\rangle + \alpha_{bb}|bb\rangle.$$

Mas a princípio vamos estudar o caso do estado produto, onde:

$$|Aa\rangle = \alpha_c|c\rangle + \alpha_b|b\rangle \quad \text{e} \quad |Ab\rangle = \beta_c|c\rangle + \beta_b|b\rangle$$

$$\text{Com } \alpha_{cc} = \alpha_c\beta_c, \alpha_{cb} = \alpha_c\beta_b, \alpha_{bc} = \alpha_b\beta_c, \alpha_{bb} = \alpha_b\beta_b$$

Queremos saber a probabilidade do primeiro spin exibir autovalor +1 no observável  $\sigma_z$  não importando o segundo spin.

$$\langle cc|\sigma_z \otimes I|A\rangle \langle A|\sigma_z \otimes I|cc\rangle + \langle cb|\sigma_z \otimes I|A\rangle \langle A|\sigma_z \otimes I|cb\rangle = \alpha_{cc}^* \alpha_{cc} + \alpha_{cb}^* \alpha_{cb} = \alpha_c^* \beta_c^* \alpha_c \beta_c + \alpha_c^* \beta_b^* \alpha_c \beta_b = \alpha_c^* \alpha_c (\beta_c^* \beta_c + \beta_b^* \beta_b).$$

Como  $\beta_c$  e  $\beta_b$  são os coeficientes normalizados do estado  $|Ab\rangle$ , o produto  $\beta_c^* \beta_c + \beta_b^* \beta_b = 1$ . O resultado então é  $\alpha_c^* \alpha_c$ , que é exatamente a probabilidade de obter autovalor +1 no estado  $|Aa\rangle$ . Nesse caso, o cálculo da probabilidade para obter o resultado +1 independe completamente do conhecimento do estado do segundo elétron.

Vamos considerar agora um caso onde só conhecemos o estado  $|A\rangle$ . A resposta é apenas:  $\alpha_{cc}^* \alpha_{cc} + \alpha_{cb}^* \alpha_{cb}$ , já que dessa vez não há como fatorar os coeficientes.

E se quisermos agora saber a probabilidade do primeiro spin exibir autovalor +1 no observável  $\sigma_x$  não importando o segundo spin.

$$\langle cc|\sigma_x \otimes I|A\rangle \langle A|\sigma_x \otimes I|cc\rangle + \langle cb|\sigma_x \otimes I|A\rangle \langle A|\sigma_x \otimes I|cb\rangle = \langle cc|(\alpha_{cc}|bc\rangle + \alpha_{cb}|cb\rangle + \alpha_{bc}|cc\rangle + \alpha_{bb}|cb\rangle) \times ((\langle cc|\alpha_{cc}^* + \langle cb|\alpha_{cb}^* + \langle bc|\alpha_{bc}^* + \langle bb|\alpha_{bb}^*|bc\rangle) + \langle cb|(\alpha_{cc}|cc\rangle + \alpha_{cb}|cb\rangle + \alpha_{bc}|bc\rangle + \alpha_{bb}|cb\rangle) \times ((\langle cc|\alpha_{cc}^* + \langle cb|\alpha_{cb}^* + \langle bc|\alpha_{bc}^* + \langle bb|\alpha_{bb}^*|bb\rangle) = \alpha_{bc}^* \alpha_{bc} + \alpha_{bb}^* \alpha_{bb}$$

Os dois exemplos tem algo em comum: como a exigência é apenas sobre o primeiro spin, qualquer que seja o operador, sua ação sobre  $|cc\rangle$  vai ser a mesma que em  $|cb\rangle$  e sobre  $|bc\rangle$  a mesma que em  $|bb\rangle$ . Só a primeira letra conta. Por isso num caso o resultado foi  $\alpha_{cc}^* \alpha_{cc} + \alpha_{cb}^* \alpha_{cb}$  (referente a  $|cc\rangle$  e  $|cb\rangle$ ), e o segundo foi  $\alpha_{bc}^* \alpha_{bc} + \alpha_{bb}^* \alpha_{bb}$  (referente a  $|bc\rangle$  e  $|bb\rangle$ ).

Se quisermos calcular o valor esperado para o primeiro spin, novamente com o operador  $\sigma_x$ :

$$\langle A|\sigma_x \otimes I|A\rangle = ((\langle cc|\alpha_{cc}^* + \langle cb|\alpha_{cb}^* + \langle bc|\alpha_{bc}^* + \langle bb|\alpha_{bb}^*)(\alpha_{cc}|bc\rangle + \alpha_{cb}|bb\rangle + \alpha_{bc}|cc\rangle + \alpha_{bb}|cb\rangle) = (\alpha_{cc}^* \alpha_{bc} + \alpha_{cb}^* \alpha_{bb}) + (\alpha_{bc}^* \alpha_{cc} + \alpha_{bb}^* \alpha_{cb}).$$

Caso só existisse o primeiro spin, e conhecêssemos o vetor de estado  $|Aa\rangle = \alpha_c|c\rangle + \alpha_b|b\rangle$ , o valor esperado seria:

$$\langle Aa | \sigma_x | Aa \rangle = (\langle c | \alpha_c^* + \langle b | \alpha_b^*) (\alpha_c | b \rangle + \alpha_b | c \rangle) = \alpha_c^* \alpha_b + \alpha_b^* \alpha_c$$

Comparando lado a lado as expressões para  $\langle A | \sigma_x \otimes I | A \rangle$  e  $\langle Aa | \sigma_x | Aa \rangle$ :

$$(\alpha_{cc}^* \alpha_{bc} + \alpha_{cb}^* \alpha_{bb}) \text{ em vez de } \alpha_c^* \alpha_b$$

$$(\alpha_{bc}^* \alpha_{cc} + \alpha_{bb}^* \alpha_{cb}) \text{ em vez de } \alpha_b^* \alpha_c$$

A diferença está no segundo índice. O que é apenas um termo no estado simples passa a ser uma soma de 2 termos no estado composto, porque o segundo índice assume os valores possíveis (c e b).

Esse formato sugere que é possível definir um operador para um dos sistemas (por exemplo o primeiro spin), de modo a saber probabilidades ou valores médios de um observável relativo apenas a ele. Os coeficientes relativos ao segundo spin, ou quantos mais houverem, são somados e fora isso, a forma é como se só houvesse o sistema que nos interessa no momento.

Esse operador é o produto tensorial  $|A\rangle\langle A|$ , e dependendo da base escolhida, gera as assim chamadas matrizes de densidade.

Para a base dos autovetores de  $\sigma_z \otimes \tau_z$ :

$$\langle cc | A \rangle \langle A | cc \rangle \quad \langle cb | A \rangle \langle A | cb \rangle$$

$$\langle bc | A \rangle \langle A | bc \rangle \quad \langle bb | A \rangle \langle A | bb \rangle$$

Cada termo da matriz acima é um somatório. Nesse caso, somatórios de dois termos, porque só há dois sistemas. A matriz abaixo é chamada  $\rho_a$  já se refere ao spin do sistema  $A_a$ .

$$\alpha_{cc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{cb} \alpha_{cb}^* \quad \alpha_{cc} \alpha_{bc}^* + \alpha_{cb} \alpha_{bb}^*$$

$$\alpha_{bc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{bb} \alpha_{cb}^* \quad \alpha_{bb} \alpha_{bb}^* + \alpha_{bc} \alpha_{bc}^*$$

Os operadores  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  e  $\sigma_z$  também podem ser expressos por matrizes, desde que se defina a base de autovetores. Para os autovetores de  $\sigma_z$ ,  $|c\rangle$  e  $|b\rangle$ :

Matriz  $\sigma_x$ :

$$\begin{array}{l} \langle c | \sigma_x | c \rangle \quad \langle c | \sigma_x | b \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle c | b \rangle \quad \langle c | c \rangle \Rightarrow \quad 0 \quad 1 \\ \langle b | \sigma_x | c \rangle \quad \langle b | \sigma_x | b \rangle \quad \quad \quad \langle b | b \rangle \quad \langle b | c \rangle \quad \quad \quad 1 \quad 0 \end{array}$$

Matriz  $\sigma_y$ :

$$\begin{array}{l} \langle c | \sigma_y | c \rangle \quad \langle c | \sigma_y | b \rangle \quad \Rightarrow \quad i \langle c | b \rangle \quad -i \langle c | c \rangle \Rightarrow \quad 0 \quad -i \\ \langle b | \sigma_y | c \rangle \quad \langle b | \sigma_y | b \rangle \quad \quad \quad i \langle b | b \rangle \quad -i \langle b | c \rangle \quad \quad \quad i \quad 0 \end{array}$$

Matriz  $\sigma_z$ :

$$\begin{array}{l} \langle c | \sigma_z | c \rangle \quad \langle c | \sigma_z | b \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle c | c \rangle \quad -\langle c | b \rangle \Rightarrow \quad 1 \quad 0 \\ \langle b | \sigma_z | c \rangle \quad \langle b | \sigma_z | b \rangle \quad \quad \quad \langle b | c \rangle \quad -\langle b | b \rangle \quad \quad \quad 0 \quad -1 \end{array}$$

Multiplicando a matriz de densidade pela matriz do observável do spin requerido obtém-se o valor médio. Por exemplo:

$$\langle A_a | \sigma_x \otimes I | A_a \rangle = \rho_a \sigma_x = (\alpha_{cc}^* \alpha_{cc} + \alpha_{cb}^* \alpha_{cb})^* 0 + (\alpha_{cc}^* \alpha_{bc} + \alpha_{cb}^* \alpha_{bb})^* 1 + (\alpha_{bc}^* \alpha_{cc} + \alpha_{bb}^* \alpha_{cb})^* 1 + (\alpha_{bb}^* \alpha_{bb} + \alpha_{bc}^* \alpha_{bc})^* 0 = (\alpha_{cc}^* \alpha_{bc} + \alpha_{cb}^* \alpha_{bb}) + (\alpha_{bc}^* \alpha_{cc} + \alpha_{bb}^* \alpha_{cb}), \text{ como já vimos.}$$

A matriz de densidade  $\rho_b$  do sistema  $A_b$  seria:

$$\begin{array}{l} \alpha_{cc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{bc} \alpha_{bc}^* \quad \quad \quad \alpha_{cc} \alpha_{cb}^* + \alpha_{bc} \alpha_{bb}^* \\ \alpha_{cb} \alpha_{cc}^* + \alpha_{bb} \alpha_{bc}^* \quad \quad \quad \alpha_{bb} \alpha_{bb}^* + \alpha_{cb} \alpha_{cb}^* \end{array}$$

$$\text{O valor médio } \langle A_b | I \otimes \sigma_x | A_b \rangle = (\alpha_{cc}^* \alpha_{cb} + \alpha_{bc}^* \alpha_{bb}) + (\alpha_{cb}^* \alpha_{cc} + \alpha_{bb}^* \alpha_{bc})$$

A vantagem das matrizes de densidade é que uma vez calculadas para um dado subsistema, pode-se determinar probabilidades e valor médio para diversos observáveis relativos a ele. Não é mais necessário levar em conta os outros subsistemas.

Vamos calcular a matriz para o caso particular do *singlet*:

$$|S\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} |cb\rangle - \frac{\sqrt{2}}{2} |bc\rangle$$

$$\begin{array}{l} \alpha_{cc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{cb} \alpha_{cb}^* \quad \quad \quad \alpha_{cc} \alpha_{bc}^* + \alpha_{cb} \alpha_{bb}^* \quad \Rightarrow \quad 1/2 \quad 0 \\ \alpha_{bc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{bb} \alpha_{cb}^* \quad \quad \quad \alpha_{bb} \alpha_{bb}^* + \alpha_{bc} \alpha_{bc}^* \quad \quad \quad 0 \quad 1/2 \end{array}$$

Como saber se um estado composto tem ou não correlação entre os seus subsistemas?  
 Se não há correlação (entanglement) temos o estado produto.

Nesse último caso, voltando ao exemplo com 2 subsistemas:

$$|A\rangle = \alpha_{cc}|cc\rangle + \alpha_{cb}|cb\rangle + \alpha_{bc}|bc\rangle + \alpha_{bb}|bb\rangle.$$

$$|Aa\rangle = \alpha_c|c\rangle + \alpha_b|b\rangle \text{ e } |Ab\rangle = \beta_c|c\rangle + \beta_b|b\rangle$$

$$\text{Com } \alpha_{cc} = \alpha_c\beta_c, \alpha_{cb} = \alpha_c\beta_b, \alpha_{bc} = \alpha_b\beta_c, \alpha_{bb} = \alpha_b\beta_b$$

A matriz de densidade para os sistemas é simplificada:

$$\rho_a \Rightarrow \begin{pmatrix} \alpha_{cc}\alpha_{cc}^* + \alpha_{cb}\alpha_{cb}^* & \alpha_{cc}\alpha_{bc}^* + \alpha_{cb}\alpha_{bb}^* \\ \alpha_{bc}\alpha_{cc}^* + \alpha_{bb}\alpha_{cb}^* & \alpha_{bb}\alpha_{bb}^* + \alpha_{bc}\alpha_{bc}^* \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \alpha_c\beta_c\alpha_c^*\beta_c^* + \alpha_c\beta_b\alpha_c^*\beta_b^* & \alpha_c\beta_c\alpha_b^*\beta_c^* + \alpha_c\beta_b\alpha_b^*\beta_b^* \\ \alpha_b\beta_c\alpha_c^*\beta_c^* + \alpha_b\beta_b\alpha_c^*\beta_b^* & \alpha_b\beta_b\alpha_b^*\beta_b^* + \alpha_b\beta_c\alpha_b^*\beta_c^* \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \alpha_c^*\alpha_c(\beta_c^*\beta_c + \beta_b^*\beta_b) & \alpha_c\alpha_b^*(\beta_c^*\beta_c + \beta_b^*\beta_b) \\ \alpha_b\alpha_c^*(\beta_c^*\beta_c + \beta_b^*\beta_b) & \alpha_b^*\alpha_b(\beta_c^*\beta_c + \beta_b^*\beta_b) \end{pmatrix}$$

E como os somatórios para o subsistema |Aa> são iguais à unidade:

$$\rho_a \Rightarrow \begin{pmatrix} \alpha_c^*\alpha_c & \alpha_c\alpha_b^* \\ \alpha_b\alpha_c^* & \alpha_b^*\alpha_b \end{pmatrix}$$

Vamos pesquisar os autovetores e autovalores dessa matriz:

$$\alpha_c^*\alpha_c(V1) + \alpha_c\alpha_b^*(V2) = \lambda V1$$

$$\alpha_b\alpha_c^*(V1) + \alpha_b^*\alpha_b(V2) = \lambda V2$$

$$(\alpha_c^*\alpha_c - \lambda)(V1) + \alpha_c\alpha_b^*(V2) = 0$$

$$(\alpha_b^*\alpha_b - \lambda)(V2) + \alpha_b\alpha_c^*(V1) = 0$$

Fazendo  $\lambda = 1$ ,  $V1 = \alpha_c$  e  $V2 = \alpha_b$  na primeira equação:

$$(\alpha_c^*\alpha_c - 1)(\alpha_c) + \alpha_c\alpha_b^*(\alpha_b) = -\alpha_b\alpha_b^*\alpha_c + \alpha_c\alpha_b^*\alpha_b = 0$$

Na segunda equação:



$$(\alpha_b^* \alpha_b - 1) (\alpha_b) + \alpha_b \alpha_c^* (\alpha_c) = -\alpha_c \alpha_c^* \alpha_b + \alpha_b \alpha_c^* \alpha_c = 0$$

Os próprios coeficientes de  $|A_a\rangle$  são os componentes do autovetor  $\Rightarrow |A_a\rangle$  é esse autovetor.

Se  $\lambda = 0$ ,

$$(\alpha_c^* \alpha_c) (V1) + \alpha_c \alpha_b^* (V2) = \alpha_c (\alpha_c^* (V1) + \alpha_b^* (V2)) = \alpha_c \langle A_a | V \rangle$$

$$(\alpha_b^* \alpha_b) (V2) + \alpha_b \alpha_c^* (V1) = \alpha_b (\alpha_b^* (V2) + \alpha_c^* (V1)) = \alpha_b \langle A_a | V \rangle$$

Essas expressões são o produto escalar de  $|A_a\rangle$  por algum vetor. Como esse é um espaço vetorial de 2 dimensões, existe exatamente um vetor ortogonal a  $|A_a\rangle$ .

No caso geral de um estado produto, para vários subsistemas, o vetor de estado do subsistema considerado é um autovetor da matriz de densidade com autovalor = 1. Todos os demais vetores ortogonais a ele também são autovetores dessa matriz, com autovalor = 0.

Temos um critério para saber se o vetor de um sistema composto é ou não um estado produto. E caso não seja, dizemos que o estado tem alguma correlação.

Ex1:

$$|A\rangle = 1/5 (3|cc\rangle + 4|cb\rangle)$$

$$\rho_a \Rightarrow \begin{matrix} \alpha_{cc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{cb} \alpha_{cb}^* & \alpha_{cc} \alpha_{bc}^* + \alpha_{cb} \alpha_{bb}^* \\ \alpha_{bc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{bb} \alpha_{cb}^* & \alpha_{bb} \alpha_{bb}^* + \alpha_{bc} \alpha_{bc}^* \end{matrix}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{matrix} 9/25 + 16/25 & 0 & \Rightarrow & 1 & 0 \\ 0 & 0 & & 0 & 0 \end{matrix}$$

Para saber se 1 é um autovalor dessa matriz:

$$V1 + 0V2 = V1 \text{ e } 0V1 + 0V2 = V2$$

1 é um autovalor, para um autovetor proporcional a (1 0),

Portanto  $|A_a\rangle = |c\rangle$

E  $|A_b\rangle$  ?

Como é um estado produto:  $|A\rangle = |A_a\rangle * |A_b\rangle = |c\rangle * |A_b\rangle$

Logo  $|A_b\rangle = 1/5 (3|c\rangle + 4|b\rangle)$

Ex2:

$$|A\rangle = 1/2 (|cc\rangle + |cb\rangle + |bc\rangle + |bb\rangle)$$

$$\rho_a \Rightarrow \begin{matrix} \alpha_{cc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{cb} \alpha_{cb}^* & \alpha_{cc} \alpha_{bc}^* + \alpha_{cb} \alpha_{bb}^* \\ \alpha_{bc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{bb} \alpha_{cb}^* & \alpha_{bb} \alpha_{bb}^* + \alpha_{bc} \alpha_{bc}^* \end{matrix}$$

=>

$$1/2 \quad 1/2$$

$$1/2 \quad 1/2$$

Para saber se 1 é um autovalor dessa matriz:

$$V1/2 + V2/2 = V1 \text{ e } V1/2 + V2/2 = V2 \Rightarrow \text{basta que } V2 = V1$$

$$\text{Portanto } |A_a\rangle = |A_b\rangle = \sqrt{2}/2 |c\rangle + \sqrt{2}/2 |b\rangle$$

$$\text{Ex3: } \sqrt{2}/2 (|cc\rangle + |bb\rangle)$$

$$\rho_a \Rightarrow \begin{matrix} \alpha_{cc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{cb} \alpha_{cb}^* & \alpha_{cc} \alpha_{bc}^* + \alpha_{cb} \alpha_{bb}^* \\ \alpha_{bc} \alpha_{cc}^* + \alpha_{bb} \alpha_{cb}^* & \alpha_{bb} \alpha_{bb}^* + \alpha_{bc} \alpha_{bc}^* \end{matrix}$$

=>

$$1/2 \quad 0$$

$$0 \quad 1/2$$

Para saber se 1 é um autovalor dessa matriz:

$V1/2 + 0 = V1$  e  $0 + V2/2 = V2 \Rightarrow$  as equações só são satisfeitas se  $V1$  e  $V2 = 0$ , logo 1 não é um autovalor => o estado é correlacionado (entangled).

## Observáveis Contínuos

Todos os exemplos vistos até agora com spins tem como resultados possíveis valores discretos. São autovalores correspondentes a autovetores de operadores lineares, e o número de valores possíveis está limitado pela dimensão do espaço vetorial. No caso de um sistema simples de um spin, a dimensão era 2. Para dois spins, a dimensão era 4.

Mas a mecânica quântica se propõe a ser a descrição mais correta da realidade, com os resultados da mecânica clássica sendo aproximações para escalas maiores. Variáveis contínuas como posição e momento são típicas da mecânica clássica e devem estar presentes na formulação quântica. O que veremos a seguir é como tratar variáveis contínuas usando conceitos como operadores lineares, autovalores e autovetores.

Uma característica dos vetores é poderem ser expressos como combinação linear de outros vetores, chamados de bases. Mudando os vetores de base, mudam os coeficientes da combinação linear para representar esse mesmo vetor. Uma característica dos observáveis é serem operadores lineares hermitianos, e gerarem uma base de autovetores, em número igual ao da dimensão do espaço vetorial, com os quais um vetor de estado pode ser representado.

Para observáveis contínuos, os autovetores serão funções em geral complexas de variáveis reais, que são seus autovalores. Diferentes observáveis terão diferentes autovetores e autovalores. O equivalente aos coeficientes da combinação linear nas variáveis discretas são chamados funções de onda. Fica claro que essas funções de onda são diferentes conforme os autovetores, que por sua vez são uma característica do observável em questão.

No caso do spin, usamos sempre os autovetores do operador  $\sigma_z$ :  $|c\rangle$  e  $|b\rangle$  para representar os vetores de estado. Aqui, vamos inicialmente usar os autovetores do operador posição, (que será explicado logo adiante) para representar os vetores de estado. Assim, funções de  $x$  nos exemplos abaixo são realmente vetores expressos por meio dos autovetores do operador  $X$  (posição).

Abaixo, vamos exemplificar com funções de uma variável, e fazer uma associação de suas propriedades com os vetores de estado vistos anteriormente:

Função $f(x)$	vetor $ A\rangle$
$f_1 + f_2 = \text{outra função}$	$ A_1\rangle +  A_2\rangle = \text{outro vetor}$
$f_1 + f_2 = f_2 + f_1$	$ A_1\rangle +  A_2\rangle =  A_2\rangle +  A_1\rangle$
$(f_1 + f_2) + f_3 = f_1 + (f_2 + f_3)$	$( A_1\rangle +  A_2\rangle) +  A_3\rangle =  A_1\rangle + ( A_2\rangle +  A_3\rangle)$

$$f + 0 = f$$

$$|A\rangle + |0\rangle = |A\rangle$$

$$f + (-f) = 0$$

$$|A\rangle + (-|A\rangle) = |0\rangle$$

$$\alpha f(x) = f(\alpha x) \quad (\alpha \text{ complexo})$$

$$\alpha |A\rangle = |\alpha A\rangle \quad (\alpha \text{ complexo})$$

$$\alpha(f_1 + f_2) = \alpha f_1 + \alpha f_2$$

$$\alpha(|A_1\rangle + |A_2\rangle) = \alpha|A_1\rangle + \alpha|A_2\rangle$$

$$(\alpha_1 + \alpha_2)f = \alpha_1 f + \alpha_2 f$$

$$(\alpha_1 + \alpha_2) |A\rangle = \alpha_1 |A\rangle + \alpha_2 |A\rangle$$

O que está mostrado acima para os *kets* pode ser escrito para os *bra*, bastando substituir as funções pelo seu complexo conjugado.

*Produto escalar:*

Expressando vetores em uma determinada base, o seu produto escalar é o somatório:

$$\langle A|B\rangle = (\langle c|\alpha_1^* + \langle b|\alpha_2^*)(\beta_1|c\rangle + \beta_2|b\rangle) = \alpha_1^* \beta_1 + \alpha_2^* \beta_2$$

Para funções o produto escalar passa a ser:

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

Essa definição do produto escalar mostra que o espaço vetorial das funções de uma variável é o conjunto de números reais, e a dimensão desse espaço é infinita.

Um vetor convencional, num espaço com 2 dimensões, pode ser representado por um par ordenado, em que cada número do par é um número complexo, resultante da projeção do vetor em cada vetor de base.

Uma função de uma variável é um conjunto infinito de números complexos, cada qual correspondente a um número real "x".

*Probabilidades:*

Para um vetor expresso como soma dos autovetores de um observável, ex:

$$|A\rangle = \alpha_1|V_1\rangle + \alpha_2|V_2\rangle,$$

A probabilidade associada ao autovalor  $\lambda_1$  correspondente a  $V_1$  é:

$$P(\lambda_1) = \alpha_1^* \alpha_1$$

Para funções, a densidade de probabilidade associada ao autovalor correspondente a um determinado autovetor  $f$  é:

$$P(x) = f^*(x)f(x)$$

Como o somatório de probabilidades para todos os autovalores deve ser 1:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x)f(x)dx = 1$$

E o interesse está em geral em saber a probabilidade do observável estar numa faixa de autovalores:

$$P(x_1 \rightarrow x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f^*(x)f(x)dx$$

### Operadores lineares

Há dois operadores lineares contínuos fundamentais, a posição e o momento:

O operador posição é definido como  $\mathbf{X}f(x) = xf(x)$ . Aplicar o operador numa função de  $x$ , é multiplica-la por  $x$ .

Da forma como é definida,  $\mathbf{X}(\alpha f(x) + \beta g(x)) = \alpha \mathbf{X}f(x) + \beta \mathbf{X}g(x) \Rightarrow \mathbf{X}$  é um operador linear.

Pela definição de operador hermitiano,  $\langle i|L|j\rangle$  é o complexo conjugado de  $\langle j|L|i\rangle$ .

Usando a definição de produto escalar para funções contínuas:

$$\langle f|\mathbf{X}|g\rangle = \langle f|x|g\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x) xg(x) dx$$

$$\langle g|\mathbf{X}|f\rangle = \langle g|x|f\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} g^*(x) xf(x) dx$$

Como  $x$  é um número real, essas duas expressões são complexos conjugados, mostrando que  $\mathbf{X}$  é um operador hermitiano.

O operador momento  $\mathbf{P}$  é definido como  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ .

$\mathbf{P}(\alpha f(x) + \beta g(x)) = \alpha(-i\hbar \frac{\partial f}{\partial x}) + \beta(-i\hbar \frac{\partial g}{\partial x}) \Rightarrow \mathbf{P}$  é um operador linear.

$$\langle f|\mathbf{P}|g\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x) (-i\hbar \frac{\partial g}{\partial x}) dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x) \frac{\partial g}{\partial x} dx$$

$$\langle g|\mathbf{P}|f\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} g^*(x) (-i\hbar \frac{\partial f}{\partial x}) dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} g^*(x) \frac{\partial f}{\partial x} dx$$

Usando integração por partes,  $\int_{-\infty}^{+\infty} g^*(x) \frac{\partial f}{\partial x} dx = (g^*(+\infty)f(+\infty) - g^*(-\infty)f(-\infty)) -$

$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)(\partial g^*(x)/\partial x)dx$ , e usando o fato de que as funções  $f$  e  $g$  tendem a zero no

infinito para que seja possível que a probabilidade total seja 1:  $\int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x)f(x)dx =$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^*(x)g(x)dx = 1,$$

$$\langle f|P|g\rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(x) \frac{\partial g}{\partial x} dx$$

$$\langle g|P|f\rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} -f(x)(\partial g^*(x)/\partial x)dx = i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)(\partial g^*(x)/\partial x)dx$$

E as expressões são complexos conjugados, mostrando que  $P$  é também um operador hermitiano.

### *Autovetores dos operadores*

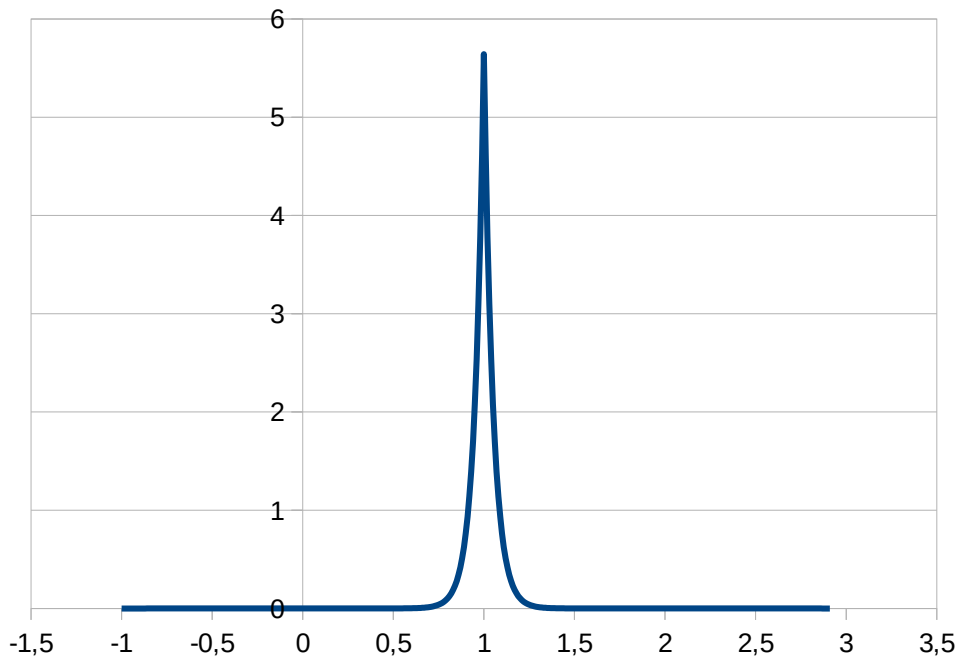
Para o operador  $X$ , um autovetor seria uma função  $f$  de  $x$  tal que  $Xf = xf = \lambda f$ , onde  $\lambda$  é o autovalor. Para isso ser possível:  $(x - \lambda)f = 0$ . Essa função deve ter a propriedade de ser igual a zero sempre, exceto no ponto em que  $x = \lambda$ .

A função com essa propriedade é chamada de função de Dirac  $\delta(x - y)$ , sendo definida

$$\text{de forma que para um } f(x) \text{ dado: } \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - y)f(y)dy = f(x).$$

Ela só se torna relevante numa vizinhança muito pequena de  $x$ , sendo zero fora dessa região. Mas nela assume valores altos o suficiente para que o produto  $\delta(x - y)dy$  (área da curva) = 1.

Seja por exemplo a função  $g(x-y) = n/\sqrt{\pi} / (\exp(n|x-y|))^2$ . Para  $n = 10$ , o gráfico abaixo mostra a função em torno de  $x = 1$ . A área sob a curva = 1.



A função  $\delta(x-y)$  seria o limite de  $g(x-y)$  quando  $n \rightarrow \infty$ . A vizinhança do ponto pode ser feita tão pequena como desejado.

Voltando ao autovetor para o operador  $\mathbf{X}$ . Para um autovalor  $\lambda = x_0$ , vamos verificar se uma função  $f(x) = \delta(x-x_0)$  é um autovetor:

$\mathbf{X}f(x) = xf(x) = x_0\delta(x-x_0)$ . Essa expressão é válida porque, para qualquer  $x \neq x_0$ ,  $\delta(x-x_0)$  é tão perto de zero como desejado, resultando na identidade  $0 = 0$ . E  $\delta(x-x_0)$  só assume valores diferentes de zero para valores de  $x$  tão perto de  $x_0$  como desejado, resultando na identidade  $x_0 = x_0$ .

Em mecânica clássica não há dificuldade em dizer que uma determinada partícula está na posição  $x_0$ . A afirmação equivalente na mecânica quântica é que o autovalor do observável posição é  $x_0$ , e que seu vetor de estado é o autovetor  $\delta(x-x_0)$ .

Para um operador  $\mathbf{P}$ , um autovetor deve satisfazer a expressão:  $\mathbf{P}f(x) = \lambda f(x)$ , onde  $\lambda$  é um número real, um autovalor de  $\mathbf{P}$ .

$\mathbf{P}f(x) = -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x} = \lambda f(x)$ . Esta é uma equação diferencial cuja solução é:

$f(x) = Ae^{i\lambda x/\hbar}$ . Chamando do autovalor de momento de  $p$ :

$$f(x) = Ae^{ipx/\hbar}$$

A exigência de normalização  $\int_{-\infty}^{+\infty} Ae^{ipx/\hbar} dx = 1$  para o autovetor obriga  $A = 1/\sqrt{2\pi}$

Logo  $f(x) = [1/(2\pi)^{(1/2)}] \exp(ipx/\hbar)$  é a função autovetora de  $\mathbf{P}$  para o autovalor  $p$ .

Assim como no caso do spin, expressamos os autovetores de  $\sigma_x$  com os autovetores de  $\sigma_z$  ( $|c\rangle$  e  $|b\rangle$ ), aqui também estamos expressando  $\mathbf{P}$  como função dos autovalores do operador  $\mathbf{X}$ , já que  $f$  é uma função de  $x$ .

### *Transformada de Fourier*

Vimos no início do capítulo que para funções, a densidade de probabilidade associada ao autovalor correspondente a um autovetor  $f$  é:

$$P(x) = f^*(x)f(x)$$

Se quisermos saber a densidade de probabilidade associada ao autovalor  $p$  correspondente a um autovetor do momento, temos que obter a representação da função como função de  $p$ :

$$P(p) = \Psi^*(p)\Psi(p)$$

Recordando o operador identidade para vetores de estado discretos, se  $|A\rangle = \alpha|c\rangle + \beta|b\rangle$  pode ser expresso como  $I|A\rangle = (|c\rangle\langle c| + |b\rangle\langle b|)|A\rangle$  porque o resultado é o próprio  $|A\rangle = \alpha|c\rangle + \beta|b\rangle$  como se espera de um operador identidade. No caso geral:  $I = \sum_j |j\rangle\langle j|$

Para os vetores da base  $|x\rangle$  e  $|p\rangle$  da posição e momento respectivamente, substituindo o somatório por integral:

$$I = \int dx |x\rangle\langle x|$$

$$I = \int dp |p\rangle\langle p|$$

Suponhamos que é conhecida a representação da função de onda  $\Psi$  por meio dos autovetores do operador posição  $\mathbf{X}$ , e queremos saber a representação na base do momento  $\mathbf{P}$ .

Os coeficientes, que no caso contínuo são chamados de funções de onda, que multiplicam cada autovetor de  $\mathbf{X}$  são um resultado de um produto escalar:

$$\psi(x) = \langle x | \Psi \rangle$$

É importante ressaltar que  $\langle x |$  não é a variável  $x$ , mas o autovetor  $\delta(x - y)$ , portanto pela definição de produto escalar de funções contínuas:

$$\psi(x) = \langle x | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - y) \Psi(y) dy$$



Os coeficientes que multiplicam cada autovetor de  $\mathbf{P}$  são por sua vez:

$\phi(p) = \langle p | \phi \rangle$ , onde  $\langle p |$  são os complexos conjugados dos autovetores de  $\mathbf{P}$ .

Nós já vimos que as funções de onda de um autovetores de  $\mathbf{P}$ , expressa pelos autovetores de  $\mathbf{X}$  é:

$$\langle x | p \rangle = [1/(2\pi)^{(1/2)}] \exp(ipx/\hbar).$$

Seu complexo conjugado é  $\langle p | x \rangle = [1/(2\pi)^{(1/2)}] \exp(-ipx/\hbar)$ .

Usando a definição de produto escalar e a expressão para o operador identidade  $|x\rangle\langle x|$ :

$$\phi(p) = \langle p | \phi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \langle p | x \rangle \langle x | \psi \rangle = [1/(2\pi)^{(1/2)}] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ipx/\hbar) \psi(x) dx$$

Como se pode ver, o resultado dessa integral será uma função de  $p$ , os autovalores do momento.

O mesmo pode ser feito, se forem conhecidas as funções de onda expressas pelos autovalores do momento  $\mathbf{P}$ , e quisermos saber as funções de onda do mesmo vetor de estado para os autovetores do operador posição  $\mathbf{X}$ :

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle x | p \rangle \langle p | \psi \rangle = [1/(2\pi)^{(1/2)}] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ipx/\hbar) \phi(p) dp$$

Essas duas equações  $\phi(p)$  e  $\psi(x)$  são transformadas de Fourier uma da outra.

### *Princípio de incerteza de Heisenberg*

Vimos no estudo de estados compostos de dois spins, que algumas vezes é possível medir 2 observáveis, um para cada subsistema. Mas que a condição para isso é que os operadores comutem. Caso isso não ocorra, existe um grau de correlação entre eles que leva a uma incerteza no valor médio de suas medidas:

$$\Delta L \Delta M \geq (1/2) |i \langle \psi | [L, M] | \psi \rangle|$$

Não é possível através de refinamento na técnica experimental, diminuir o desvio padrão das duas médias abaixo da desigualdade acima, onde  $[L, M]$  é o comutador dos operadores.

Para os operadores  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{P}$ , o comutador  $[\mathbf{X}, \mathbf{P}]\psi = (\mathbf{XP} - \mathbf{PX})\psi = (x(-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}) - (-i\hbar \frac{\partial (x\Psi)}{\partial x}))$ .

Pela regra de derivada de produto:  $[\mathbf{X}, \mathbf{P}]\psi = x(-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}) - (-i\hbar x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - i\hbar \Psi) = i\hbar \Psi$

$$[X, P] = i\hbar.$$

Aplicando a desigualdade acima:

$$\Delta X \Delta P \geq 1/2 |\langle \psi | i\hbar | \psi \rangle|$$

Como  $\hbar$  é uma constante, o produto escalar de  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ , e  $i^*i = -1$ .

$$\Delta X \Delta P \geq \hbar / 2$$

No caso dos observáveis posição e momento, o produto das incertezas não é nunca menor que metade da constante reduzida de Planck.

### Equações do movimento

Na mecânica clássica, um conceito fundamental é o da inércia. Um corpo sem forças atuando sobre ele se movimenta com velocidade constante. O seu Hamiltoniano é a expressão de sua energia cinética:  $H = 1/2 mv^2$  ou como o momento  $P = mv$ ,  $H = P^2/(2m)$ .

Usando a definição de momento como o operador  $P$  e a equação de Schroedinger para o operador hamiltoniano  $H = P^2 / (2m)$  :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi = P^2 / (2m) \Psi = 1/(2m) P P\Psi = 1/(2m) (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x})) = -\hbar^2/(2m)(\partial^2\Psi/\partial x^2)$$

Seguindo o roteiro para resolver esse tipo de equação, primeiro verificamos se há soluções de  $\Psi$  que não dependam do tempo, mas apenas de  $x$ . Isso equivale a achar os autovetores do Hamiltoniano:  $H\Psi = \lambda\Psi$ .

$$-\hbar^2/(2m)(\partial^2\Psi/\partial x^2) = \lambda\Psi$$

A solução geral para um  $\Psi$  complexo é do tipo senoidal:  $\Psi = \cos((2\lambda m)^{1/2}x/\hbar) + i\text{sen}((2\lambda m)^{1/2}x/\hbar)$ . Fazendo  $\lambda = P^2/(2m)$  e colocando na forma exponencial:

$$\Psi_\lambda = e^{ipx/\hbar}.$$

Essas funções são os autovetores do Hamiltoniano, para autovalores  $\lambda = p^2/(2m)$ .

Novamente seguindo o roteiro, a solução dependente do tempo da equação de Schroedinger para cada  $\lambda$  agora é simples:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \lambda\Psi \Rightarrow \Psi(t) = \Psi_\lambda e^{-i\lambda t/\hbar} . \text{ Substituindo o valor de } \Psi_\lambda:$$

$$\Psi(x,t) = e^{ip(x - \frac{pt}{2m})/\hbar}$$

Como qualquer valor admissível de  $p$  satisfaz a equação, a solução geral é a integral:

$\Psi(x,t) = 1 / [1/(2\pi)^{(1/2)}] \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p) \exp[ip(x-pt)/(2m\hbar)] dp$ , onde o fator  $1 / (2\pi)^{(1/2)}$  está destacado das função  $\varphi(p)$ , por convenção útil para a transformada de Fourier.

Se soubermos a função  $\Psi(x,t)$ , para  $t = 0$ :

$$F(x) = \Psi(x,0) = 1 / (2\pi)^{(1/2)} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p) \exp[ipx/\hbar] dp$$

Nesse caso, usando a transformada de Fourier:

$\varphi(p) = 1 / (2\pi)^{(1/2)} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \exp[-ipx/\hbar] dx$  podemos obter para estudar a evolução temporal de  $\Psi(x,t)$ .

A medida em que  $t$  cresce, a partir de zero, a forma da função ( $\Psi(x,t)$ ) se modifica em relação à forma original  $\Psi(x,0)$ . Quando  $t$  atingir um valor tal que  $\exp[ip(x-pt)/(2m\hbar)]/\hbar = \exp[ipx/\hbar + 2\pi]$ ,

$\Psi(x,t) = 1 / (2\pi)^{(1/2)} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p) \exp[ipx/\hbar + 2\pi] dp = \Psi(x,t) = 1 / \sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp$ , que é exatamente a função original.

Para isso,  $p^2 t / (2m\hbar) = 2\pi \Rightarrow t = 2\pi \hbar / E_p$ , já que  $p^2 / (2m)$  é um autovalor de energia.

Qual seria a velocidade de um corpo de acordo com as equações acima? Como a velocidade é a derivada da posição em relação ao tempo, e sabemos qual é o operador posição ( $\mathbf{X}$ ), podemos calcular o valor esperado da velocidade como a derivada de  $|\mathbf{X}\rangle$  em relação ao tempo.

Para calcular essa derivada, lembremos que  $\partial \langle L \rangle / \partial t = (-i / \hbar) \langle [\mathbf{L}, \mathbf{H}] \rangle$ , para qualquer operador hermitiano  $\mathbf{H}$ .

$$\text{Então: } \partial \langle X \rangle / \partial t = (-i / \hbar) \langle [\mathbf{X}, \mathbf{H}] \rangle$$

Para uma partícula livre de massa  $m$ ,  $\mathbf{H} = \mathbf{P}^2 / (2m)$ .

$$\partial \langle X \rangle / \partial t = (-i / (2m\hbar)) \langle [\mathbf{X}, \mathbf{P}^2] \rangle$$

$\mathbf{P}^2$  é o operador  $\mathbf{P}$  aplicado 2 vezes.

$$\partial \langle X \rangle / \partial t = (-i / (2m\hbar)) \langle [\mathbf{X}, \mathbf{PP}] \rangle$$

Um comutador de 3 operadores é por definição:  $[A, BC] = ABC - BCA$ . Se tomarmos os comutadores  $[A, B]C = ABC - BAC$  e  $B[A, C] = BAC - BCA$ , vemos que  $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$

$$\text{Portanto: } \partial \langle X \rangle / \partial t = (-i / (2m\hbar)) \langle [X, PP] \rangle = (-i / (2m\hbar)) \langle ([X, P]P + P[X, P]) \rangle$$

Substituindo  $[X, P]$  pelo seu valor conhecido  $= i\hbar$ ,

$$\partial \langle X \rangle / \partial t = (-i / (2m\hbar)) (i\hbar) \langle P+P \rangle = \langle P \rangle / m.$$

Assim obtemos uma expressão que lembra a física clássica, em que a velocidade é o momento dividido pela massa, só que numa relação entre os valores médios dos operadores.

Se a partícula não está livre, mas imersa num campo cuja intensidade é apenas uma função de sua posição, o Hamiltoniano clássico recebe um termo adicional ([ver um exemplo no anexo 6](#)):

$$H = 1/2 mv^2 + V(x)$$

A quantização desse Hamiltoniano resulta em:

$$H = P^2 / (2m) + V$$

Onde o operador  $V$  é apenas função de  $x$ , e o efeito desse operador sobre uma função de onda é multiplicá-la por  $V(x)$ .

A dedução anterior de que  $\partial \langle X \rangle / \partial t = (\langle P \rangle / m)$  não é alterada, porque o comutador de uma função de  $x$  (como  $V$ ) com o operador  $X$  é zero.

Mas agora o momento não deveria ser constante, já que a partícula não está mais livre.

$$\partial \langle P \rangle / \partial t = (-i / \hbar) \langle [P, H] \rangle = (-i / \hbar) \langle [P, (P^2 / (2m) + V)] \rangle$$

O comutador de  $P$  com  $P^2$ , uma função de  $P$  é zero, e a expressão se reduz a:

$$\partial \langle P \rangle / \partial t = (-i / \hbar) \langle [P, V] \rangle$$

Para saber o valor desse comutador, vamos aplicá-la a uma função de onda genérica:

$$[P, V]\Psi = P(V\Psi) - V(P\Psi) = -i\hbar \frac{\partial (V\Psi)}{\partial x} - V(-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}) = -i\hbar (V \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi \frac{\partial V}{\partial x} - V \frac{\partial \Psi}{\partial x}) = -i\hbar \Psi \frac{\partial V}{\partial x}$$

$$\text{Portanto } \partial \langle P \rangle / \partial t = (-i/\hbar) \langle -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \rangle = -\langle \partial V / \partial x \rangle$$

Como esperado pela mecânica clássica, a derivada do momento em relação ao tempo é a derivada do potencial em relação à posição, que é a força num campo conservativo. Mas novamente a relação é válida para os valores médios do momento e da força.

## Oscilador harmônico

Em mecânica clássica o movimento periódico mais típico é do sol, lua, planetas e estrelas. A regularidade da proporção entre o período de cada um desses astros é a origem de nossas medidas do tempo, (e provavelmente da própria ideia de tempo).

A medida do tempo em pequenas unidades, bem menores que um dia, começou a ser feita com maior precisão com o uso do pêndulo. E o pêndulo é apenas um exemplo do que é chamado oscilador harmônico, em que a aceleração é proporcional ao afastamento do ponto de equilíbrio, e direcionada a esse ponto.

Para quantizar o oscilador harmônico precisamos do hamiltoniano ([ver detalhamento no anexo 6](#)):

$$H = p - L = 1/2mv^2 + 1/2kx^2 = p^2/(2m) + 1/2kx^2$$

Substituindo k por  $m\omega^2$ ,

$$H = p^2/(2m) + 1/2 m\omega^2x^2$$

Na quantização, o momento e a posição, além do próprio hamiltoniano, são operadores:

$$H = P^2/(2m) + 1/2 m\omega^2X^2$$

Para encontrar os autovetores  $\Psi$  de  $H$ , e seus autovalores  $E$ , que são os valores possíveis de energia:

$$H\Psi = (P^2/(2m) + 1/2 m\omega^2X^2)\Psi = E\Psi$$

Substituindo os operadores pela sua definição:

$$(-i\hbar\partial(-i\hbar\partial\Psi/\partial x)/\partial x)/(2m) + 1/2m\omega^2x^2\Psi = E\Psi \Rightarrow$$

$$-\hbar^2\partial^2\Psi/\partial x^2 / (2m) + 1/2 m\omega^2x^2\Psi = E\Psi$$

Uma solução dessa equação também deve ser normalizável, a integral de  $-\infty$  a  $+\infty$  deve ser finita, para que pela divisão por uma constante resulte em probabilidade = 1.

Uma solução possível é  $\exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)$ :

$$\partial\Psi/\partial x = (-m\omega x/\hbar)\Psi$$

$$\partial^2\Psi/\partial x^2 = (-m\omega/\hbar)\Psi + (-m\omega x/\hbar) \partial\Psi/\partial x = (-m\omega/\hbar)\Psi + m^2\omega^2x^2/\hbar^2\Psi$$

Substituindo o resultado na equação:

$$-\hbar^2((-m\omega/\hbar)\Psi + m^2\omega^2x^2/\hbar^2\Psi) / (2m) + 1/2 m\omega^2x^2\Psi = E\Psi \Rightarrow$$

$$\omega\hbar\Psi/2 - m\omega^2x^2\Psi / 2 + 1/2 m\omega^2x^2\Psi = E\Psi$$

Como os termos do meio se cancelam, a equação é satisfeita se  $E = \hbar\omega/2$

Essa é uma das soluções, devemos agora procurar pelas demais, sendo que a questão da normalização será examinada adiante.

O Hamiltoniano  $H = P^2/(2m) + 1/2 m\omega^2X^2$ , se fosse fatorado em:

$(P/(2m)^{(1/2)} + i(m/2)^{(1/2)} \omega X) (P/(2m)^{(1/2)} - i(m/2)^{(1/2)} \omega X)$  resultaria na verdade em um termo adicional:

$$P^2/(2m) + 1/2 m\omega^2X^2 + i/2\omega(XP - PX).$$

Sabemos que  $(XP - PX) = [X,P] = i\hbar$ .

$$P^2/(2m) + 1/2 m\omega^2X^2 + i/2\omega(i\hbar) = (P^2/(2m) + 1/2 m\omega^2X^2) - (1/2)\hbar\omega$$

Portanto a expressão correta para o  $H$  fatorado é:

$$H = (P/(2m)^{(1/2)} + i(m/2)^{(1/2)} \omega X) (P/(2m)^{(1/2)} - i(m/2)^{(1/2)} \omega X) + (1/2)\hbar\omega$$

Esses termos entre parêntesis são operadores, e levam o nome de  $a^+$  (elevador) e  $a^-$  (redutor).

$$a^+ = 1/(2m)^{(1/2)}(P + im\omega X)$$

$$a^- = 1/(2m)^{(1/2)}(P - im\omega X)$$

Em termos desses operadores, o Hamiltoniano se torna:

$$H = a^+ a^- + 1/2\hbar\omega$$

Definindo um operador chamado numerador:  $N = a^+ a^-$

$$H = N + 1/2\hbar\omega$$

$N$ , assim como  $H$  é um operador hermitiano, embora  $a^+$  e  $a^-$  não sejam. Abaixo vemos os valores de alguns comutadores que serão úteis adiante:

$$\begin{aligned} [a^+, a^-] &= a^+ a^- - a^- a^+ = [1/(2m)^{(1/2)}(P + im\omega X)][1/(2m)^{(1/2)}(P - im\omega X)] - [1/(2m)^{(1/2)}(P - im\omega X)][1/(2m)^{(1/2)}(P + im\omega X)] \\ &= 1/(2m)[-im\omega PX + im\omega XP - im\omega PX + im\omega XP] = \\ &= i\omega[XP - PX] = -\hbar\omega \end{aligned}$$

$$\text{Já } [a^-, a^+] = a^- a^+ - a^+ a^- = -[a^+, a^-] = \hbar\omega$$

Por sua vez,

$$[a^+, N] = a^+ N - N a^+ = a^+ a^+ a^- - a^+ a^- a^+ = a^+([a^+, a^-]) \Rightarrow$$

$$[a^+, N] = -\hbar\omega a^+$$

Finalmente,

$$[a^-, N] = a^- N - N a^- = a^- a^+ a^- - a^+ a^- a^- = [a^-, a^+] a^- \Rightarrow$$

$$[a^-, N] = \hbar\omega a^-$$

Para determinar todos os possíveis autovalores de  $H$ , usaremos os operadores  $a^+$  e  $N$ , bem como o conceito de indução finita (se um resultado vale para  $n = 0$ , e se na hipótese de ser válido para algum  $n$ , vale também para  $n+1$ , então esse resultado é válido para todo  $n$ ).

Vejamos se  $|\Psi_{n+1}\rangle = a^+ |\Psi_n\rangle$  é um autovetor de  $N$ , supondo que  $|\Psi_n\rangle$  o seja, com um autovalor  $n$ .

$$\begin{aligned} N a^+ |\Psi_n\rangle &= (a^+ N - a^+ N + N a^+) |\Psi_n\rangle = \\ &= (a^+ N - (a^+ N - N a^+)) |\Psi_n\rangle = (a^+ N - [a^+, N]) |\Psi_n\rangle \end{aligned}$$

Substituindo o valor de  $[a^+, N]$  e usando a hipótese que  $N |\Psi_n\rangle = n |\Psi_n\rangle$ ,

$$(a^+ N + \hbar\omega a^+) |\Psi_n\rangle = a^+ n |\Psi_n\rangle + \hbar\omega a^+ |\Psi_n\rangle = (n + \hbar\omega) a^+ |\Psi_n\rangle$$

$$\text{Resumindo: } N |\Psi_{n+1}\rangle = (n + \hbar\omega) |\Psi_{n+1}\rangle$$

Portanto  $|\Psi_{n+1}\rangle$  será realmente um autovetor de  $N$  com autovalor  $(n + \hbar\omega)$ .

Mas já vimos que um autovetor do Hamiltoniano, que podemos chamar de  $|\Psi_0\rangle$  tem como autovalor  $1/2\hbar\omega$ . Portanto  $H |\Psi_0\rangle = 1/2\hbar\omega |\Psi_0\rangle \Rightarrow (N + 1/2\hbar\omega) |\Psi_0\rangle = 1/2\hbar\omega |\Psi_0\rangle \Rightarrow N |\Psi_0\rangle = 0$ .

Portanto existe um autovetor  $|\Psi_0\rangle$  de  $N$  com autovalor  $n = 0$ .

$$\text{Logo: } N |\Psi_1\rangle = N a^+ |\Psi_0\rangle = (0 + \hbar\omega) a^+ |\Psi_0\rangle = \hbar\omega |\Psi_1\rangle$$

Aplicando-se novamente  $a^+$ :

$$N |\Psi_2\rangle = N a^+ |\Psi_1\rangle = (\hbar\omega + \hbar\omega) a^+ |\Psi_1\rangle = 2\hbar\omega a^+ |\Psi_1\rangle = 2\hbar\omega |\Psi_2\rangle$$

Há portanto um número infinito de autovalores de  $N$ , tais que  $N |\Psi_n\rangle = n\hbar\omega |\Psi_n\rangle$

Como o hamiltoniano é  $H = N + 1/2\hbar\omega$ ,

$$H |\Psi_n\rangle = (n + 1/2)\hbar\omega |\Psi_n\rangle$$



portanto os autovalores de  $H$  serão da forma  $(n+1/2)\hbar\omega$ .

Resta saber: há uma sequência infinita também no sentido inverso? Dado um autovalor  $n$ , haverá sempre  $n-1$ ?

O mesmo procedimento feito para  $a^+$  também pode ser feito para  $a^-$ :

$$\begin{aligned} N a^- | \Psi_n \rangle &= (a^- N - a^- N + N a^-) | \Psi_n \rangle = \\ &= (a^- N - (a^- N - N a^-)) | \Psi_n \rangle = (a^- N - [a^-, N]) | \Psi_n \rangle \end{aligned}$$

Substituindo o valor de  $[a^-, N]$  e usando a hipótese que  $N | \Psi_n \rangle = n | \Psi_n \rangle$ ,

$$(a^- N - \hbar\omega a^-) | \Psi_n \rangle = a^- n | \Psi_n \rangle - \hbar\omega a^- | \Psi_n \rangle = (n - \hbar\omega) a^- | \Psi_n \rangle$$

$$\text{Resumindo: } N | \Psi_{n-1} \rangle = (n - \hbar\omega) | \Psi_{n-1} \rangle$$

Portando  $| \Psi_{n-1} \rangle$  será realmente um autovetor de  $N$  com autovalor  $(n - \hbar\omega)$ .

Como já vimos que há infinitos autovetores  $| \Psi_n \rangle$ , as expressões para os autovetores de  $| \Psi_{n-1} \rangle$  podem ser obtidos dessa forma.

Quando calculamos entretanto  $a^- | \Psi_0 \rangle$  chegamos a um autovetor  $| \Psi_{-1} \rangle$  com autovalor de  $N = -\hbar\omega$ , e como  $H = N + 1/2\hbar\omega \Rightarrow$  autovalor de energia =  $-1/2\hbar\omega$ . Que sentido tem um autovalor negativo para a energia de um oscilador?

Por outro lado sabendo que  $| \Psi_0 \rangle = \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)$ ,

$$\begin{aligned} a^- | \Psi_0 \rangle &= \{1/(2m)^{(1/2)}(\mathbf{P} - im\omega\mathbf{X})\} \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) = \\ &= \{1/(2m)^{(1/2)}(-i\hbar\partial/\partial x - im\omega x)\} \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) = \\ &= 1/(2m)^{(1/2)} (im\omega x - im\omega x) \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) = 0 \end{aligned}$$

Se  $| \Psi_{-1} \rangle = 0$ , a aplicação sucessiva de  $a^-$  resultará sempre em zero. Assim,  $| \Psi_0 \rangle$  é a primeira função de onda diferente de zero, e com energia positiva.

Fixando então  $n = 0$  para esse estado mínimo, com o conseqüente autovalor zero para  $N$ , a sequência de autovalores de energia possíveis de  $H$  é:

$$\hbar\omega(0 + 1/2), \hbar\omega(1 + 1/2), \hbar\omega(2 + 1/2), \hbar\omega(3 + 1/2), \dots$$

Para obter as funções de onda dos demais estados é só aplicar o operador  $a^+$  ao estado de energia imediatamente inferior. Assim por exemplo, para o estado seguinte ao de mínima energia,  $| \Psi_0 \rangle$ :

$$a^+ | \Psi_0 \rangle = a^+ (\exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)) = \{1/(2m)^{(1/2)}(\mathbf{P} + im\omega\mathbf{X})\} (\exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)) =$$

$$\begin{aligned}
&= \{1/(2m)^{(1/2)}(-i\hbar\partial/\partial x + im\omega x)\} \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) = \\
&= 1/(2m)^{(1/2)} (im\omega x + im\omega x) \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) = \\
&= i(2m)^{(1/2)} \omega x \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)
\end{aligned}$$

## Normalização

As integrais das densidades de probabilidade das funções  $\Psi_n$  de  $-\infty$  a  $+\infty$  devem ser 1:

Para  $|\Psi_0\rangle$ :

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} [\exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)]^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-m\omega/\hbar)x^2 dx \\
&= (\pi/(m\omega/\hbar))^{(1/2)} = (\hbar\pi/m\omega)^{(1/2)} \quad \text{(Ver anexo 1)}
\end{aligned}$$

A normalização da função exige portanto que:

$$|\Psi_0\rangle = (m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)} \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)$$

$$\text{ou } A_0 = (m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)}$$

Considerando agora que um dado  $|\Psi_n\rangle$  está normalizado, temos que:

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} (\mathbf{a}^+ \Psi_n)^2 dx &= \langle \Psi_n | \mathbf{a}^- \mathbf{a}^+ | \Psi_n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* \mathbf{a}^- \mathbf{a}^+ \Psi_n dx = \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* [-\hbar^2/(2m)\partial^2/\partial x^2 + (1/2)m\omega^2 x^2 + (1/2)\hbar\omega] \Psi_n dx \quad \text{(ver anexo 2)} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* [(n+1/2)\hbar\omega + (1/2)\hbar\omega] \Psi_n dx \quad \text{(Substituição pelo autovalor do hamiltoniano)} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* [(n+1)\hbar\omega] \Psi_n dx = (n+1)\hbar\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* \Psi_n dx = (n+1)\hbar\omega \int_{-\infty}^{+\infty} (\Psi_n)^2 dx
\end{aligned}$$

Resumindo:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\mathbf{a}^+ \Psi_n)^2 dx = (n+1)\hbar\omega \int_{-\infty}^{+\infty} (\Psi_n)^2 dx$$

Mas pela hipótese da normalização de  $\Psi_n$ ,  $\int_{-\infty}^{+\infty} (\Psi_n)^2 dx = 1$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\mathbf{a}^+ \Psi_n)^2 dx = (n+1)\hbar\omega$$

Portanto, para que  $\Psi_{n+1}$  também esteja normalizado,

$$-i\mathbf{a}^+\Psi_n = [(n+1)\hbar\omega]^{(1/2)}\Psi_{n+1}$$

pois nesse caso:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\Psi_{n+1})^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{n+1}^* \Psi_{n+1} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathbf{a}^+\Psi_n)^* (\mathbf{a}^+\Psi_n) / [(n+1)\hbar\omega] =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathbf{a}^+\Psi_n)^2 dx = (n+1)\hbar\omega / [(n+1)\hbar\omega] = 1$$

Como já vimos que  $|\Psi_0\rangle = (m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)} \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)$ ,

$$|\Psi_1\rangle = -i\mathbf{a}^+\Psi_0 / [(0+1)\hbar\omega]^{(1/2)} = -i/[\hbar\omega]^{(1/2)} \mathbf{a}^+\Psi_0 =$$

$$= -i/[\hbar\omega]^{(1/2)} i A_0 (2m)^{(1/2)} \omega x \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) =$$

$$= -i/[\hbar\omega]^{(1/2)} (m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)} i (2m)^{(1/2)} \omega x \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2),$$

$$\text{ou } A_1 = -i/[\hbar\omega]^{(1/2)} (m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)}$$

Como a cada n, multiplica-se  $(m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)}$  por  $-i[(n+1)\hbar\omega]$ , para  $n \geq 0 \Rightarrow$

$$A_n = -i^n / (n! (\hbar\omega)^n)^{(1/2)} (m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)}$$

Por exemplo, para calcular  $|\Psi_2\rangle$ , aplica-se  $\mathbf{a}^+\mathbf{a}^+ \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)$  e depois acrescenta-se o coeficiente de normalização acima:

$$\mathbf{a}^+\mathbf{a}^+ \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) = \mathbf{a}^+[i(2m)^{(1/2)} \omega x \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)] =$$

$$= i(2m)^{(1/2)} \omega [1/(2m)^{(1/2)}] [-i\hbar \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) + i\hbar (m\omega/\hbar)x^2 \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) + im\omega^2 x^2 \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)] =$$

$$= \omega/(2m) [\hbar - \hbar(m\omega/\hbar)x^2 - m\omega^2 x^2] \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) =$$

$$= \omega/(2m) [\hbar - m\omega x^2 - m\omega^2 x^2] \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)$$

$$|\Psi_2\rangle = -i^2 / (n! (\hbar\omega)^n)^{(1/2)} (m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)} \omega/(2m) [\hbar - m\omega x^2 - m\omega^2 x^2] \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) =$$

$$= 1/(2(\hbar\omega)^2)^{(1/2)} (m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)} \omega/(2m) [\hbar - m\omega x^2 - m\omega^2 x^2] \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2) =$$

$$= 1/(2^{(1/2)}(\hbar\omega)) (m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)} \omega/(2m) [\hbar - m\omega x^2 - m\omega^2 x^2] \exp(-m\omega/(2\hbar)x^2)$$

$$\text{ou } A_2 = 1/(2^{(1/2)}(\hbar\omega)) (m\omega/\hbar\pi)^{(1/4)}$$

Observa-se que nas funções pares como  $|\Psi_0\rangle$  e  $|\Psi_2\rangle$  o seu valor de  $-x$  é igual ao de  $x$ , e seu valor em  $x=0$  é diferente de zero, as funções são simétricas.

Já para as funções ímpares como  $|\Psi_1\rangle$ , a função é zero para  $x=0$ , e seu valor em  $-x$  é o negativo do valor em  $x$ . As funções são anti-simétricas.

## Poço de potencial

No intervalo  $[0, a]$  o potencial é zero, e fora desse intervalo a função de onda é zero porque o potencial é infinito.

Aplicando a equação de Schroedinger independente do tempo para o intervalo:

$$-\hbar^2/(2m)d^2\psi/dx^2 = E\psi$$

A solução é  $\psi = A\text{sen}(kx + \varphi)$  pois:

$$-\hbar^2/(2m)[-Ak^2\text{sen}(kx + \varphi)] = E[A\text{sen}(kx + \varphi)], \text{ desde que } \hbar^2k^2/(2m) = E, \text{ ou } k = (2mE)^{1/2} / \hbar.$$

Como a função de onda é zero fora do intervalo, a condição de continuidade exige que seja também zero nas extremidades do intervalo.

$$\psi(0) = A\text{sen}(k0 + \varphi) = 0 \Rightarrow \varphi = 0$$

$$\psi(a) = A\text{sen}(ka) = 0 \Rightarrow ka = n\pi \Rightarrow k = n\pi / a.$$

A solução completa será:  $\psi(x) = A\text{sen}(kx)$ , onde  $k = (2mE)^{1/2} / \hbar$  e  $k = n\pi / a \Rightarrow$

$$n\pi / a = (2mE)^{1/2} / \hbar \Rightarrow (2mE)^{1/2} = n\hbar\pi/a, \text{ ou } E = n^2\hbar^2\pi^2/((2m)a^2)$$

$$\psi(x) = A\text{sen}(n\pi x/a)$$

Normalizando a função ([ver anexo 9](#))

$$\psi(x) = (2/a)^{1/2}\text{sen}(n\pi x/a)$$

## Solução dependente do tempo

A equação de Schroedinger dependente do tempo, para  $V = 0$ , é:

$$-\hbar^2/(2m)\partial^2\psi/\partial x^2 = i\hbar\partial\psi/\partial t$$

Testando a solução  $\psi(x,t) = (2/a)^{1/2}\text{sen}(n\pi x/a)\exp(-iE_n t/\hbar)$ , onde  $E_n = \hbar^2 n^2\pi^2/(2ma^2)$ ,

$$\hbar^2/(2m)(2/a)^{1/2} n^2\pi^2/a^2\text{sen}(n\pi x/a)\exp(-iE_n t) = i\hbar(-iE_n/\hbar)(2/a)^{1/2}\text{sen}(n\pi x/a)\exp(-iE_n t/\hbar) \Rightarrow$$

$$E_n(2/a)^{1/2}\text{sen}(n\pi x/a)\exp(-iE_n t/\hbar) = E_n(2/a)^{1/2}\text{sen}(n\pi x/a)\exp(-iE_n t/\hbar) \Rightarrow \text{OK.}$$

A normalização é preservada pois a parte dependente do tempo vezes seu complexo conjugado é 1.

## Ortogonalidade das soluções

Cada  $\psi$  depende de  $n$ , e pode ser portanto indexada como  $\psi_n$ .

Caso repetirmos a integral usada na normalização acima, mas para  $\psi^*$  relativa a um  $n$  diferente de  $\psi$ :

$$\begin{aligned} & \int [(2/a)^{(1/2)} \text{sen}(n_1 \pi x/a) \exp(iE_{n_1} t/\hbar)] [(2/a)^{(1/2)} \text{sen}(n_2 \pi x/a) \exp(-iE_{n_2} t/\hbar)] dx = \\ & = (2/a) \int \text{sen}(n_1 \pi x/a) \text{sen}(n_2 \pi x/a) \exp(iE_{n_1} t/\hbar) \exp(-iE_{n_2} t/\hbar) dx = \\ & = (2/a) \int \text{sen}(n_1 \pi x/a) \text{sen}(n_2 \pi x/a) \exp(i(E_{n_1} - E_{n_2}) t/\hbar) dx = \end{aligned}$$

como  $\text{sen}(u) = -i[\exp(iu) - \exp(-iu)]/2 \Rightarrow$

$$\begin{aligned} & (2/a) \int (-1/4) [\exp(in_1 \pi x/a) - \exp(-in_1 \pi x/a)] [\exp(in_2 \pi x/a) - \exp(-in_2 \pi x/a)] \exp(i(E_{n_1} - E_{n_2}) t/\hbar) dx = \\ & = (2/a) \int (-1/4) [\exp(i(n_1+n_2) \pi x/a) - \exp(i(n_1-n_2) \pi x/a) - \exp(-i(n_1-n_2) \pi x/a) + \exp(-i(n_1+n_2) \pi x/a)] \exp(i(E_{n_1} - E_{n_2}) t/\hbar) dx \end{aligned}$$

Como  $[\exp(iu) + \exp(-iu)] / 2 = \cos(u) \Rightarrow$

$$\begin{aligned} & (2/a) \int (-1/4) [2\cos((n_1+n_2) \pi x/a) - 2\cos((n_1-n_2) \pi x/a)] \exp(i(E_{n_1} - E_{n_2}) t/\hbar) dx = \\ & = (-1/a) \int [\cos((n_1+n_2) \pi x/a) - \cos((n_1-n_2) \pi x/a)] \exp(i(E_{n_1} - E_{n_2}) t/\hbar) dx = \\ & = (-1/a) [(a/(n_1+n_2) \pi) \text{sen}((n_1+n_2) \pi x/a) - (a/(n_1-n_2) \pi) \text{sen}((n_1-n_2) \pi x/a)] \exp(i(E_{n_1} - E_{n_2}) t/\hbar) \Big|_0^a = 0 \end{aligned}$$

Portanto  $\int \psi_m^* \psi_n dx = 0$  para  $m \neq n$ ,  $\Rightarrow$  funções são ortogonais.

Na notação de Dirac:  $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0$

Como já vimos que  $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$ , as funções são ditas ortonormais.

## Superposição de soluções

Uma combinação linear de soluções do tipo  $C_1 |\psi_{n_1}\rangle + C_2 |\psi_{n_2}\rangle$  ao ser substituída na equação de Schroedinger dependente do tempo resulta em:

$$[\hbar^2/(2m)](2/a)^{(1/2)} [C_1 n_1^2 \pi^2/a^2 \text{sen}(n_1 \pi x/a) \exp(-iE_{n_1} t/\hbar) + C_2 n_2^2 \pi^2/a^2 \text{sen}(n_2 \pi x/a) \exp(-iE_{n_2} t/\hbar)] = i\hbar(2/a)^{(1/2)} [C_1 (-iE_{n_1}/\hbar) \text{sen}(n_1 \pi x/a) \exp(-iE_{n_1} t/\hbar) + C_2 (-iE_{n_2}/\hbar) \text{sen}(n_2 \pi x/a) \exp(-iE_{n_2} t/\hbar)] \Rightarrow$$

$$[\hbar^2/(2m)n_1^2 \pi^2/a^2 - E_{n_1}]C_1 |\psi_{n_1}\rangle + [\hbar^2/(2m)n_2^2 \pi^2/a^2 - E_{n_2}]C_2 |\psi_{n_2}\rangle = 0 \Rightarrow$$

Fazendo o produto escalar por  $\langle \psi_{n1} |$  para usar a propriedade da ortonormalidade das funções:

$$[\hbar^2/(2m)(n_1^2\pi^2/a^2 - E_{n1})C1\langle \psi_{n1} | \psi_{n1} \rangle + [\hbar^2/(2m)n_2^2\pi^2/a^2 - E_{n2}]C2\langle \psi_{n1} | \psi_{n2} \rangle] = 0 \Rightarrow$$

$[\hbar^2/(2m)n_1^2\pi^2/a^2 - E_{n1}]C1 = 0$ . A equação é válida independentemente de C1 se:

$$E_{n1} = \hbar^2 n_1^2 \pi^2 / (2ma^2).$$

Se fizermos o produto escalar com  $\langle \psi_{n2} |$ :

$$E_{n2} = \hbar^2 n_2^2 \pi^2 / (2ma^2).$$

Portanto, qualquer combinação linear de soluções também é uma solução, já que  $E_{n1}$  e  $E_{n2}$  que aparecem na parte temporal das funções foram definidos exatamente como as expressões acima.

Qualquer função  $f(x)$  pode ser representada como uma soma infinita (série de Fourier) de soluções  $|\psi_n\rangle$ , desde que sejam usados os coeficientes  $C_n$  apropriados. A determinação desses coeficientes usa a ortonormalidade das funções:

$$|f(x)\rangle = C1|\psi_1\rangle + C2|\psi_2\rangle + \dots + Cn|\psi_n\rangle \dots$$

Multiplicando-se por  $\langle \psi_n |$  dos 2 lados da equação, todos os termos desaparecem exceto  $C_n$ , que fica multiplicado por 1.

Assim:

$$C_n = \langle \psi_n | f(x) \rangle = \int f(x) (2/a)^{(1/2)} \text{sen}(n\pi x/a) dx.$$

Isso significa que, sendo dada uma função normalizada  $\psi(x,0)$ , ela pode ser expandida como uma série de Fourier, com os coeficientes determinados pela fórmula acima. A função completa  $\psi(x,t) = (2/a)^{(1/2)} [C1\text{sen}(1\pi x/a)\exp(-iE_1t/\hbar) + C2\text{sen}(2\pi x/a)\exp(-iE_2t/\hbar) + \dots + Cn\text{sen}(n\pi x/a)\exp(-iE_nt/\hbar)\dots]$  pode ser usada então para determinar as probabilidades e valores esperados de grandezas como momento, posição ou energia.

### Um exemplo

Suponhamos que  $\psi(x,0) = A[\text{sen}(\pi x/a) + \text{sen}(2\pi x/a)]$ , ou seja uma combinação linear dos 2 primeiros termos ( $n=1$  e  $n=2$ ).

Normalizando a função:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \Rightarrow A^2 \int [\text{sen}^2(\pi x/a) + \text{sen}^2(2\pi x/a)] dx = 1 \text{ (porque os produtos com } n\text{'s diferentes desaparecem)}$$

Usando que  $\text{sen}(u) = -i[\exp(iu) - \exp(-iu)]/2$ :

$$A^2 \int [-1/4(\exp(i\pi x/a) - \exp(-i\pi x/a))^2 - 1/4(\exp(i2\pi x/a) - \exp(-i2\pi x/a))^2] dx = 1 \Rightarrow$$

$$-A^2/4 \int [\exp(i2\pi x/a) + \exp(-i2\pi x/a) - 2 + \exp(i4\pi x/a) + \exp(-i4\pi x/a) - 2] dx = 1 \Rightarrow$$

$$-A^2/4 \int [2\cos(2\pi x/a) + 2\cos(4\pi x/a) - 4] dx = 1 \Rightarrow$$

$-A^2/4 [2a/(2\pi)(\text{sen}(2\pi x/a) + 2(a/4\pi)\text{sen}(4\pi x/a) - 4x)]_0^a = 1 \Rightarrow$  como as integrais dos senos são zero:

$$-A^2/4(-4a) = 1 \Rightarrow A = 1/a^{(1/2)}.$$

Portanto  $\Psi(x,0) = (1/a^{(1/2)})[\text{sen}(\pi x/a) + \text{sen}(2\pi x/a)]$ .

$$\Psi(x,t) = (1/a^{(1/2)})[\text{sen}(\pi x/a)\exp(-i\hbar \pi^2/(2ma^2)t) + \text{sen}(2\pi x/a)\exp(-i\hbar 4\pi^2/(2ma^2)t)].$$

$$\Psi^2(x,t) = (1/a)[\text{sen}^2(\pi x/a) + \text{sen}^2(2\pi x/a) + \text{sen}(\pi x/a)\text{sen}(2\pi x/a)\exp(-i3\hbar \pi^2/(2ma^2)t) + \text{sen}(\pi x/a)\text{sen}(2\pi x/a)\exp(i\hbar 3\pi^2/(2ma^2)t)] = >$$

$$\Psi^2(x,t) = (1/a)[\text{sen}^2(\pi x/a) + \text{sen}^2(2\pi x/a) + 2\text{sen}(\pi x/a)\text{sen}(2\pi x/a)\cos(\hbar 3\pi^2/(2ma^2)t)]$$

Fazendo  $\omega = \hbar \pi^2/(2ma^2)$ ,

$$\Psi^2(x,t) = (1/a)[\text{sen}^2(\pi x/a) + \text{sen}^2(2\pi x/a) + 2\text{sen}(\pi x/a)\text{sen}(2\pi x/a)\cos(3\omega t)]$$

$$\langle x \rangle = \langle \Psi | x | \Psi \rangle = (1/a) \int x [\text{sen}^2(\pi x/a) + \text{sen}^2(2\pi x/a) + 2\text{sen}(\pi x/a)\text{sen}(2\pi x/a)\cos(3\omega t)] dx \Rightarrow$$

Separando a integral em seus 3 termos:

$$1) \int x \text{sen}^2(\pi x/a) dx = (1/2) \int x [1 - \cos(2\pi x/a)] dx =$$

$$= (1/2) [x^2/2 - (a/(2\pi))x\text{sen}(2\pi x/a) + (a/(2\pi))^2 \cos(2\pi x/a)]_0^a = a^2/4$$

$$2) \int x \text{sen}^2(2\pi x/a) dx = (1/2) \int x [1 - \cos(4\pi x/a)] dx =$$

$$= (1/2) [x^2/2 - (a/(4\pi))x\text{sen}(4\pi x/a) + (a/(4\pi))^2 \cos(4\pi x/a)]_0^a = a^2/4$$

$$3) \int x 2\text{sen}(\pi x/a)\text{sen}(2\pi x/a)\cos(3\omega t) dx = \int [x\cos(\pi x/a) - x\cos(3\pi x/a)]\cos(3\omega t) dx =$$

$$= [(a/\pi)x\text{sen}(\pi x/a) + (a/\pi)^2 \cos(\pi x/a)] - \{[a/(3\pi)x\text{sen}(3\pi x/a) + (a/(3\pi))^2 \cos(3\pi x/a)]\} \cos(3\omega t) \Big|_0^a$$



$$= [-2(a/\pi)^2 + 2(a/(3\pi))^2] \cos(3\omega t) = -16a^2/(9\pi^2) \cos(3\omega t)$$

Logo

$$\langle x \rangle = a(\frac{1}{2} - 16/(9\pi^2)) \cos(3\omega t)$$

$$\text{Quando } t = 0 \Rightarrow \langle x \rangle = a(\frac{1}{2} - 16/(9\pi^2))$$

$$\text{Quando } t = \pi/(6\omega) \Rightarrow \langle x \rangle = 0$$

$$\text{Quando } t = \pi/(3\omega) \Rightarrow \langle x \rangle = a(16/(9\pi^2) - \frac{1}{2})$$

$$\text{Amplitude de oscilação} = a(\frac{1}{2} - 16/(9\pi^2)) \text{ ou app. } 0.32^a$$

A frequência da oscilação será  $3\omega/(2\pi)$ , o inverso do período.

$$\langle p \rangle = m d\langle x \rangle / dt = -ma(\frac{1}{2} - 16/(9\pi^2)) 3\omega \text{sen}(3\omega t) = -ma(\frac{1}{2} - 16/(9\pi^2)) 3\hbar\pi^2/(2ma^2) \text{sen}(3\omega t) =$$

$$= -(1/4 - 8/(9\pi^2)) 3\hbar\pi^2/(a) \text{sen}(3\omega t) \Rightarrow$$

$$\langle p \rangle = [(8\hbar/3 - 3\hbar\pi^2/4)/a] \text{sen}(3\omega t)$$

$$\langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

$$H | \psi \rangle = -\hbar^2/(2m) \partial^2 \psi / \partial x^2 [(1/a^{(1/2)}) [\text{sen}(\pi x/a) \exp(-i\omega t) + \text{sen}(2\pi x/a) \exp(-i4\omega t)]] =$$

$$= \hbar^2/(2ma^{(1/2)}) [(\pi/a)^2 \text{sen}(\pi x/a) \exp(-i\omega t) + (2\pi/a)^2 \text{sen}(2\pi x/a) \exp(-i4\omega t)]$$

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \hbar^2/(2ma^{(1/2)}) (1/a^{(1/2)}) [\text{sen}(\pi x/a) \exp(i\omega t) + \text{sen}(2\pi x/a) \exp(i4\omega t)] [(\pi/a)^2 \text{sen}(\pi x/a) \exp(-i\omega t) + (2\pi/a)^2 \text{sen}(2\pi x/a) \exp(-i4\omega t)] = >$$

$$\langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = \int \hbar^2/(2ma) [(\pi/a)^2 \text{sen}^2(\pi x/a) + (2\pi/a)^2 \text{sen}^2(2\pi x/a) + (\pi/a)^2 \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}(2\pi x/a) \exp(i3\omega t) + (2\pi/a)^2 \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}(2\pi x/a) \exp(-i3\omega t)] dx \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle H \rangle = (\hbar\omega/a) \int [\text{sen}^2(\pi x/a) + 4\text{sen}^2(2\pi x/a) + \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}(2\pi x/a) \exp(i3\omega t) + 4\text{sen}(\pi x/a) \text{sen}(2\pi x/a) \exp(-i3\omega t)] dx$$

$$\text{onde } \omega = \hbar\pi^2/(2ma^2)$$

=> Para o primeiro termo:

$$\int \text{sen}^2(\pi x/a) dx = \int (1 - \cos(2\pi x/a))/2 dx = x/2 - (a/(2\pi)) \text{sen}(2\pi x/a) \Big|_0^a = a/2$$

Para o segundo termo:

$$4 \int \sin^2(2\pi x/a) dx = 4 \int (1 - \cos(4\pi x/a))/2 dx = 2x - (a/\pi)\sin(4\pi x/a) \Big|_0^a = 2a$$

Para o terceiro termo:

$$\int \sin(\pi x/a)\sin(2\pi x/a)\exp(i3\omega t) dx = \int \frac{1}{2} [\cos(\pi x/a) - \cos(3\pi x/a)] \exp(i3\omega t) dx = \\ = \frac{1}{2} [(a/\pi)\sin(\pi x/a) - (a/3\pi)\sin(3\pi x/a)] \exp(i3\omega t) \Big|_0^a = 0$$

Para o quarto termo:

$$4 \int \sin(\pi x/a)\sin(2\pi x/a)\exp(-i3\omega t) dx = 2 \int [\cos(\pi x/a) - \cos(3\pi x/a)] \exp(-i3\omega t) dx = \\ = 2 [(a/\pi)\sin(\pi x/a) - (a/3\pi)\sin(3\pi x/a)] \exp(-i3\omega t) \Big|_0^a = 0$$

$$\text{Logo } \langle H \rangle = (\hbar\omega/a)(a/2+2a) = 5\hbar\omega/2$$

Comparando com as 2 funções estacionárias:

$$-\hbar^2/(2m)\partial^2\psi/\partial x^2 [(1/a^{(1/2)})[\sin(\pi x/a)\exp(-i\omega t)]] = \hbar^2/(2m)[(1/a^{(1/2)})(\pi/a)^2\sin(\pi x/a)\exp(-i\omega t)]$$

$$\text{O autovalor } E_1 = \hbar^2/(2m)(\pi/a)^2 = \hbar\omega$$

$$-\hbar^2/(2m)\partial^2\psi/\partial x^2 [(1/a^{(1/2)})[\sin(2\pi x/a)\exp(-i4\omega t)]] = \hbar^2/(2m)[(1/a^{(1/2)})(2\pi/a)^2\sin(\pi x/a)\exp(-i4\omega t)]$$

$$\text{O autovalor } E_2 = \hbar^2/(2m)(2\pi/a)^2 = 4\hbar\omega$$

Num caso clássico, em que uma partícula oscilasse livremente entre 2 paredes, com choques elásticos, sua energia seria constante  $E = (1/2)mV^2$

Por outro lado, o período de oscilação seria  $\tau = 2a/V$  e a frequência seria  $\nu = V/(2a)$

$$\text{Portanto } E = (1/2)m(2a\nu)^2 = 2ma^2\nu^2$$

$$\text{O valor esperado da energia nesse exemplo foi de } 5\hbar\omega/2 = 5\hbar^2\pi^2/(4ma^2)$$

Uma partícula clássica de mesma energia  $E = 2ma^2\nu^2 = 5\hbar^2\pi^2/(4ma^2)$ . Portanto a sua frequência seria de:

$$v = (5/8)^{(1/2)} \hbar \pi / m a^2.$$

Usando a definição de  $\omega = \hbar \pi^2 / (2 m a^2)$  para substituir o valor de  $m a^2$ ,

$$v = (5/8)^{(1/2)} \hbar \pi / (\hbar \pi^2 / (2 \omega)) = (5/2)^{(1/2)} (\omega / \pi) \text{ ou cerca de } 1.58 (\omega / \pi)$$

Compare-se com  $v = 3 \omega / (2 \pi)$  ou  $1.5 (\omega / \pi)$ .

## Partícula livre

Caso a função potencial  $V(x)$  seja zero não apenas num intervalo, como num poço de potencial, mas num espaço ilimitado, a solução do Hamiltoniano é simplesmente

$\Psi(x) = A\exp(ikx) + A\exp(-ikx)$ , pois substituindo:

$$-\hbar^2 \partial^2 \Psi / \partial x^2 / (2m) = E\Psi \Rightarrow$$

$$\Rightarrow A[\hbar^2 k^2 / (2m)]\exp(ikx) + A[\hbar^2 k^2 / (2m)]\exp(-ikx) = EA[\exp(ikx) + \exp(-ikx)],$$

o que é válido se  $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ .

A solução estacionária da equação de Schroedinger é:

$\Psi(x,t) = A\exp(ikx-i\omega t) + A\exp(-ikx-i\omega t)$  pois substituindo:

$$i\hbar \partial \Psi / \partial t = -\hbar^2 \partial^2 \Psi / \partial x^2 / (2m) \Rightarrow$$

$$\hbar \omega A[\exp(ikx-i\omega t) + \exp(-ikx-i\omega t)] = A[\hbar^2 k^2 / (2m)]\exp(ikx-i\omega t) + A[\hbar^2 k^2 / (2m)]\exp(-ikx-i\omega t) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \hbar \omega = \hbar^2 k^2 / (2m) \text{ ou: } \omega = \hbar k^2 / (2m) = E / \hbar.$$

Colocando  $ik$  em evidência na solução:

$$\Psi(x,t) = A\exp(ik(x-\hbar k/(2m)t)) + A\exp(-ik(x+\hbar k/(2m)t))$$

Para um dado valor do argumento  $x-\hbar k/(2m)t$ , a primeira parcela da solução é constante, ou seja:  $x-\hbar k/(2m)t = \text{const} \Rightarrow x = \text{const} + \hbar k/(2m)t$ , o que pode ser interpretado como um movimento de um valor fixo da função ( $A\exp(ik\text{const})$ ) na direção positiva do eixo  $x$ , com velocidade  $v = \hbar k/(2m)$

De modo análogo, para um dado valor do argumento  $x+\hbar k/(2m)t$ , a segunda parcela da solução é constante, ou seja:  $x+\hbar k/(2m)t = \text{const} \Rightarrow x = \text{const} - \hbar k/(2m)t$ , o que pode ser interpretado como um movimento de um valor fixo da função ( $A\exp(-ik\text{const})$ ) na direção negativa do eixo  $x$ , com velocidade  $v = -\hbar k/(2m)$ .

Podemos incorporar no parâmetro  $k$  o sinal da velocidade:

$\Psi_k(x,t) = A\exp(i(kx-\hbar k^2/(2m)t))$ , com a direção da propagação dependendo do sinal de  $k$ .

Essa solução seria estacionária porque a probabilidade associada a uma determinada posição não varia com o tempo:

$$\begin{aligned} \Psi_k^*(x_0,t)\Psi_k(x_0,t) &= [A^* \exp(-i(kx_0-\hbar k^2/(2m)t))][A\exp(i(kx_0-\hbar k^2/(2m)t))] = \\ &= A^2 \exp[0] = A^2 \end{aligned}$$

Entretanto surge um problema. A densidade de probabilidade é constante, é igualmente provável que a partícula esteja em qualquer ponto. Mas isso não é consistente, pois por menor que seja  $A$ , sempre haverá um intervalo  $[x_0, x_1]$  para o qual a integral dessa densidade chega a 1. Portanto a partícula certamente estará nesse intervalo.

Mas se então aumentarmos o intervalo para  $[x_0, x_2]$ ,  $x_2 > x_1$ , a probabilidade será maior que 1. Diz-se que essa solução não é normalizável.

Portanto não há partículas livres em solução estacionária, ao contrário das imersas num poço de potencial, ou num potencial correspondente a um oscilador harmônico.

### Soluções não estacionárias

Testando uma combinação linear de soluções estacionárias como:

$$\Psi(x,t) = C_1\Psi_{k_1}(x,t) + C_2\Psi_{k_2}(x,t) = C_1[A_1\exp(i(k_1x - \hbar k_1^2/(2m)t))] + C_2[A_2\exp(i(k_2x - \hbar k_2^2/(2m)t))]$$

na equação de Schroedinger:

$$i\hbar\partial\Psi/\partial t = -\hbar^2\partial^2\Psi/\partial x^2 / (2m) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_1\hbar^2k_1^2 / (2m) \Psi_1(x,t) + C_2\hbar^2k_2^2 / (2m)\Psi_2(x,t) = C_1\hbar^2k_1^2\Psi_1(x,t)/(2m) + C_2\hbar^2k_2^2\Psi_2(x,t)/(2m),$$

Qualquer combinação linear é solução, independente dos coeficientes.

Entretanto persiste o problema da normalização:

$$\begin{aligned} \Psi(x,t)^*\Psi(x,t) &= [C_1^*\Psi_1^*(x,t) + C_2^*\Psi_2^*(x,t)][C_1\Psi_1(x,t) + C_2\Psi_2(x,t)] = \\ &= C_1^*C_1\Psi_1^*(x,t)\Psi_1(x,t) + C_2^*C_2\Psi_2^*(x,t)\Psi_2(x,t) + C_1^*C_2\Psi_1^*(x,t)\Psi_2(x,t) + C_2^*C_1\Psi_2^*(x,t)\Psi_1(x,t) = \\ &= C_1^2A_1^2 + C_2^2A_2^2 + C_1^*C_2A_1^*A_2\exp(i((k_2-k_1)x - \hbar(k_2^2 - k_1^2)/(2m)t)) + C_2^*C_1A_2^*A_1\exp(-i((k_2-k_1)x - \hbar(k_2^2 - k_1^2)/(2m)t)). \end{aligned}$$

A expressão acima é uma soma de números reais positivos com uma função periódica também real, já que é a soma de complexos conjugados. Mas qualquer que seja essa função, a integral dessa soma não é limitada.

Vamos analisar um tipo extremo de combinação linear de funções:

$$\Psi(x,t) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} f(k)\exp(i(kx - \hbar k^2/(2m)t))dk,$$

onde a constante  $(1 / \sqrt{2\pi})$  aparece separada por conveniência, pois poderia estar dentro dos coeficientes que agora são uma função contínua de k:  $f(k)$ .

Como a expressão acima não deixa de ser uma combinação linear, ela deve satisfazer a equação de Schroedinger, mas não custa testá-la:

$$i\hbar\partial\Psi/\partial t = -\hbar^2\partial^2\Psi/\partial x^2 / (2m) \Rightarrow$$

$\Rightarrow \hbar^2k^2/(2m)\Psi(x,t) = \hbar^2k^2/(2m)\Psi(x,t)$  (Como as derivadas são em relação a x e t,  $f(k)$  não é afetado.)

E quanto à normalização? Se for dada uma função  $\Psi(x,0)$  normalizada, podemos obter sua transformada de Fourier ([ver anexo 3](#)):

$$f(k) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,0)\exp(-ikx)dx,$$

E  $\Psi(x,0)$  pode ser expressa como uma integral na forma:

$$\Psi(x,0) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} f(k)\exp(ikx)dk.$$

Como por hipótese  $\Psi(x,0)$  é normalizada, sua expressão na forma da integral acima mantém a normalização, já que é a mesma função.

Pode-se provar ([ver anexo 4](#)) que a solução completa  $\Psi(x,t)$ , também é normalizada.

### Exemplo de função de onda de partícula livre.

Seja  $\Psi(x,0) = A\exp(-ax^2)$ , onde a é real e positivo, ainda não normalizada.

#### Normalização

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,0)\Psi(x,0)dx = 1 \Rightarrow A^*A \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-2ax^2)dx = 1$$

Como mostrado no anexo 1, essa integral é  $(\pi/(2a))^{(1/2)}$

$$\text{Portanto } A^2(\pi/(2a))^{(1/2)} = 1 \Rightarrow A = (2a/\pi)^{(1/4)}$$

Em sua forma normalizada:  $\Psi(x,0) = (2a/\pi)^{(1/4)}\exp(-ax^2)$ .

Para expressar  $\Psi(x,t) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} f(k)\exp(i(kx-\hbar k^2/(2m)t))dk$ , temos que obter o valor de  $f(k)$ .

$$f(k) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,0)\exp(-ikx)dx =$$

$$= (1 / \sqrt{2\pi}) (2a/\pi)^{(1/4)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2)\exp(-ikx)dx =$$

$$\begin{aligned}
&= (1 / \sqrt{2\pi}) (2a/\pi)^{(1/4)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2 - ikx) dx = \\
&= (1 / \sqrt{2\pi}) (2a/\pi)^{(1/4)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2 - ikx + k^2/(4a) - k^2/(4a)) dx = \\
&= (1 / \sqrt{2\pi}) (2a/\pi)^{(1/4)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp((ia^{(1/2)}x - k/(2a^{(1/2)}))^2 - k^2/(4a)) dx
\end{aligned}$$

Fazendo  $iu = ia^{(1/2)}x - k/(2a^{(1/2)})$ ,  $du = a^{(1/2)} dx$

$$\begin{aligned}
&(1 / \sqrt{2\pi}) (2a/\pi)^{(1/4)} \exp(-k^2/(4a)) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u^2)/a^{(1/2)} du \Rightarrow \\
\Rightarrow &(1 / \sqrt{2\pi}) (2a/\pi)^{(1/4)} (1/a^{(1/2)}) \exp(-k^2/(4a)) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u^2) du \\
\Rightarrow &f(k) = (1 / \sqrt{2\pi}) (2a/\pi)^{(1/4)} (\pi/a)^{(1/2)} \exp(-k^2/(4a))
\end{aligned}$$

Portanto

$$\Psi(x,t) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} (1 / \sqrt{2\pi}) (2a/\pi)^{(1/4)} (\pi/a)^{(1/2)} \exp(-k^2/(4a)) \exp(i(kx - \hbar k^2/(2m)t)) dk =$$

$$= 1/(2\pi) (2a/\pi)^{(1/4)} (\pi/a)^{(1/2)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-k^2/(4a)) \exp(i(kx - \hbar k^2/(2m)t)) dk \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Psi(x,t) = (1/(8a\pi^3))^{(1/4)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-k^2[1/(4a) + i\hbar/(2m)t] + k(ix)) dk \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Psi(x,t) = (1/(8a\pi^3))^{(1/4)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-k^2 D^2 + k(ix)) dk \Rightarrow$$

$$\Psi(x,t) = (1/(8a\pi^3))^{(1/4)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-k^2 D^2 + k(ix) + x^2/(4D^2) - x^2/(4D^2)) dk \Rightarrow$$

$$\Psi(x,t) = (1/(8a\pi^3))^{(1/4)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp([ikD + x/(2D)]^2 - x^2/(4D^2)) dk \Rightarrow$$

Fazendo  $iu = ikD + x/(2D)$ ,  $du = D dk \Rightarrow$

$$\Psi(x,t) = (1/(8a\pi^3))^{(1/4)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u^2) \exp(-x^2/(4D^2)) du/D \Rightarrow$$

$$\Psi(x,t) = (1/(8a\pi^3))^{(1/4)} \exp(-x^2/(4D^2)) (1/D) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u^2) du \Rightarrow$$

$$\Psi(x,t) = (1/(8a\pi^3))^{(1/4)} \exp(-x^2/(4D^2)) (1/D) (\pi^{(1/2)}) \Rightarrow$$

Voltando com o valor de D:

$$\Psi(x,t) = (1/(8a\pi))^{(1/4)} (1/[1/(4a) + i\hbar/(2m)t])^{(1/2)} \exp(-x^2/(4[1/(4a) + i\hbar/(2m)t])) \Rightarrow$$

$$\Psi(x,t) = (1/(8a\pi))^{(1/4)} (2a^{(1/2)}/[1 + 2i\hbar a/(m)t])^{(1/2)} \exp(-ax^2/([1 + 2i\hbar a/(m)t])) \Rightarrow$$

$$\Psi(x,t) = (2a/\pi)^{(1/4)} (1/[1 + 2i\hbar a/(m)t])^{(1/2)} \exp(-ax^2/([1 + 2i\hbar a/(m)t]))$$

### Probabilidade

A densidade de probabilidade é dada por  $\Psi^2(x,t) = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t) =$

$$= (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)}) \exp(-ax^2 / ([1 + 2i\hbar a / (m)t]) - ax^2 / ([1 - 2i\hbar a / (m)t])) =$$

$$= (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)}) \exp(-2ax^2 / [1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2])$$

Chamado  $[a / [1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)} = \omega,$

$$(2/\pi)^{(1/2)} \omega \exp(-2\omega^2 x^2)$$

Quando  $t = 0$ ,  $\omega = a^{(1/2)}$ , e  $\Psi^2(x,0) = (2a/\pi)^{(1/2)} \exp(-2ax^2)$

Para um  $t$  grande,  $\omega$  tende a zero, e a distribuição de probabilidade fica cada vez mais espalhada, em vez de concentrada em  $x = 0$ .

### Valor esperado da posição:

$$\langle x \rangle = \langle \Psi | x | \Psi \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)}) \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp(-ax^2 / ([1 + 2i\hbar a / (m)t])) \exp(-ax^2 / ([1 - 2i\hbar a / (m)t])) dx \Rightarrow$$

$$\langle x \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)}) \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp(-ax^2 [1/(1 + 2i\hbar a / (m)t) + 1/(1 - 2i\hbar a / (m)t)]) dx \Rightarrow$$

$$\langle x \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)}) \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp(-ax^2 [1 - 2i\hbar a / (m)t + 1 + 2i\hbar a / (m)t] / (1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2)) dx \Rightarrow$$

$$\langle x \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)}) \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp(-2ax^2 / (1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2)) dx \Rightarrow$$

$$\langle x \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)}) (-1/(4a)) ((1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2) \exp(-2ax^2 / (1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2)) |_{-\infty}^{+\infty}) \Rightarrow$$

$$\langle x \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} ([1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)}) (-1/(4a)) [0 - 0] = 0.$$

### Valor esperado do momento:

$$\langle p \rangle = \langle \Psi | -i\hbar \partial / \partial x | \Psi \rangle =$$

$$= (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)}) (-i\hbar) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2 / ([1 - 2i\hbar a / (m)t])) (-2ax / [1 + 2i\hbar a / (m)t]) \exp(-ax^2 / ([1 + 2i\hbar a / (m)t])) dx \Rightarrow$$

$$\langle p \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2 / (m^2) t^2]^{(1/2)}) (-i\hbar) (-2a / [1 + 2i\hbar a / (m)t]) \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp(-ax^2 / ([1 - 2i\hbar a / (m)t])) \exp(-ax^2 / ([1 + 2i\hbar a / (m)t])) dx \Rightarrow$$



$$\langle p \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(1/2)})(-i\hbar)(-2a/[1 + 2i\hbar a/(m)t]) \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp(-2ax^2/(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)) dx \Rightarrow$$

$$\langle p \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(1/2)})(-i\hbar)(-2a/[1 + 2i\hbar a/(m)t])(-1/(4a))((1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)) \exp(-2ax^2/(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)) \Big|_{-\infty}^{+\infty} \Rightarrow$$

$$\langle p \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(1/2)})(-i\hbar)(-2a/[1 + 2i\hbar a/(m)t])(-1/(4a))((1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)) [0 - 0] = 0$$

Valor esperado de  $p^2$  - variância do momento:

$$\langle p^2 \rangle = \langle \Psi | -\hbar^2 \partial^2 / \partial x^2 | \Psi \rangle = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \partial^2 \Psi / \partial x^2 dx, \text{ integrando por partes:}$$

$$-\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \partial^2 \Psi / \partial x^2 dx = -\hbar^2 \{ \Psi^* \partial \Psi / \partial x \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} (\partial \Psi^* / \partial x) (\partial \Psi / \partial x) dx \} =$$

$$\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} (\partial \Psi^* / \partial x) (\partial \Psi / \partial x) dx$$

$$\text{Logo, } \langle p^2 \rangle = \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} (\partial \Psi^* / \partial x) (\partial \Psi / \partial x) dx =$$

$$= \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} (2a/\pi)^{(1/4)} (1/[1 - 2i\hbar a/(m)t]^{(1/2)}) (-2ax/[1 - 2i\hbar a/(m)t]) \exp(-ax^2/([1 - 2i\hbar a/(m)t])) (2a/\pi)^{(1/4)} (1/[1 + 2i\hbar a/(m)t]^{(1/2)}) (-2ax/[1 + 2i\hbar a/(m)t]) \exp(-ax^2/([1 + 2i\hbar a/(m)t])) dx \Rightarrow$$

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(1/2)}) (4a^2/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]) \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-2ax^2/(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)) dx \Rightarrow$$

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 (2a/\pi)^{(1/2)} (4a^2/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(3/2)}) \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-2ax^2/(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)) dx$$

$$\text{A integral } \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \exp(-au^2) dx = 1/(2a)(\pi/a)^{(1/2)} \Rightarrow$$

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 (2a/\pi)^{(1/2)} (4a^2/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(3/2)}) [1/(2(2a/(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)))] (\pi/(2a/(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)))^{(1/2)} \Rightarrow$$

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 (2a/\pi)^{(1/2)} (4a^2/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(3/2)}) [(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)/(4a)] (\pi(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)/(2a))^{(1/2)} \Rightarrow$$

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 (2a/\pi)^{(1/2)} (4a^2/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(3/2)}) [(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)^{(3/2)}/(4a)] (\pi/(2a))^{(1/2)} \Rightarrow$$

$$\langle p^2 \rangle = \hbar^2 (4a^2) [1/(4a)] \Rightarrow a\hbar^2$$

Valor esperado de  $x^2$  - variância da posição:

$$\langle x^2 \rangle = \langle \Psi | x^2 | \Psi \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(1/2)}) \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-2ax^2/(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)) dx$$

A integral é a mesma do caso anterior:

$$\langle x^2 \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(1/2)}) [(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)/(4a)] (\pi(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)/(2a))^{(1/2)} \Rightarrow$$

$$\langle x^2 \rangle = (2a/\pi)^{(1/2)} (1/[1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{(1/2)}) [(1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2)^{(3/2)}/(4a)] (\pi/(2a))^{(1/2)} \Rightarrow$$

$$\langle x^2 \rangle = [1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]/(4a)$$

### Produto $x^2 p^2$ - Incerteza

A raiz quadrada do produto dos valores esperados das variâncias de posição e momento:

$$(\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle)^{(1/2)} = \text{raiz} \{ [1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]/(4a) [a\hbar^2] \} = \hbar [1 + 4\hbar^2 a^2/(m^2)t^2]^{1/2} / 2$$

Quanto t tende a infinito, a incerteza também tende a infinito.

Quando t é zero, a incerteza é mínima =  $\hbar / 2$

### **Velocidade de grupo e de fase**

Dada uma função de onda normalizada:

$$\Psi(x,t) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} f(k) \exp(i(kx - \hbar k^2/(2m)t)) dk,$$

chamando  $\omega(k) = \hbar k^2/(2m)$ ,

$$\Psi(x,t) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} f(k) \exp(i(kx - \omega t)) dk,$$

Suponhamos que  $f(k)$  tem uma pequena dispersão em torno de um dado valor  $k_0$ , ou seja,  $f(k)$  (e portanto o integrando) cai rapidamente a zero fora dessa vizinhança.

Nesse caso, é possível expandir  $\omega$  numa série de Taylor em torno de  $k_0$  e tomar apenas os primeiros termos:

$$\omega(k) = \omega(k_0) + (k - k_0)\omega'(k_0)$$

Fazendo uma substituição de variáveis onde  $s = k - k_0$ ,

$$\Psi(x,t) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} f(s + k_0) \exp(i((s + k_0)x - [\omega(k_0) + (k - k_0)\omega'(k_0)]t)) dk,$$

$$\text{Em } t = 0: \Psi(x,0) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} f(s + k_0) \exp(i((s + k_0)x)) dk,$$

Para os demais tempos, todos os valores relativos apenas a  $k_0$  podem ser retirados da integral:

$$\Psi(x,t) = (1 / \sqrt{2\pi}) \exp(i[-\omega(k_0) + k_0 \omega'(k_0)]t) \int_{-\infty}^{+\infty} f(s + k_0) \exp(i[(s + k_0)[x - \omega'(k_0)t]) ds$$

A integral é a mesma de  $\Psi(x,0)$ , exceto por um deslocamento de  $x$  para  $x - \omega'(k_0)t$ ,

$$\Psi(x,t) = \exp(i[-\omega(k_0) + k_0 \omega'(k_0)]t) \Psi(x - \omega'(k_0)t, 0)$$

O fator  $\exp(i[-\omega(k_0) + k_0 \omega'(k_0)]t)$  é uma fase, portanto não afeta a probabilidade da partícula. A expressão acima mostra que  $\Psi(x,t)$  pode ser expressa como uma função do argumento  $x - \omega'(k_0)t$  e representa portanto uma onda com velocidade  $\omega'(k_0)$ .

Explicitando o valor de  $\omega(k) = \hbar k^2 / (2m)$ ,  $\omega'(k_0) = \hbar k_0 / m$

Logo no início do estudo da partícula livre vimos que o autovalor de energia que satisfaz a equação de Schroedinger é  $E = \hbar^2 k^2 / (2m) \Rightarrow \hbar k = \sqrt{2mE}$

$$\text{A velocidade } \omega'(k_0) = \hbar k_0 / m = \sqrt{2E/m}$$

Se compararmos com uma partícula na mecânica clássica:  $E = (1/2)mv^2 \Rightarrow$

$$v = \sqrt{2E/m}$$

O pacote de onda com uma dispersão de comprimentos de onda centrada em  $k_0$ , se desloca à mesma velocidade de uma partícula clássica com um energia correspondente a esse comprimento de onda. Essa é a velocidade de grupo do pacote.

No exemplo anterior, onde  $f(k) = (1 / \sqrt{2\pi}) (2a/\pi)^{(1/4)} (\pi/a)^{(1/2)} \exp(-k^2/(4a))$ , a dispersão de  $f(k)$  se dá em torno de  $k_0 = 0$ . O valor esperado do momento foi zero, compatível com a velocidade  $\omega'(k_0) = \hbar k_0 / m$  para  $k_0=0$ .

A velocidade de fase é relativa a uma dada solução estacionária (não normalizável) da equação de Schroedinger:  $\Psi_k(x,t) = A \exp(ik(x - \hbar k / (2m)t))$ . Nesse caso, a velocidade seria  $\hbar k / (2m)$ , o que é metade do valor da velocidade de grupo.

## O Átomo de Hidrogênio

Em primeiro lugar, é preciso usar agora o hamiltoniano em 3 dimensões. E a simetria do sistema torna mais conveniente o uso de coordenadas polares esféricas. A equação de Schroedinger independente do tempo se torna:

$$[-\hbar^2/(2m)\nabla^2 + V(r)]\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi),$$

onde  $\nabla^2$  é o operador laplaciano em coordenadas esféricas ([vide anexo 5](#)):

$$\nabla^2 = \partial^2/\partial r^2 + (1/r^2)\partial^2/\partial \theta^2 + (2/r)(\partial/\partial r) + (1/(r^2 \sin^2(\theta)))\partial^2/\partial \varphi^2 + (\text{ctg}(\theta)/r^2)\partial/\partial \theta$$

Antes de explicitar a função potencial, que é simplesmente a atração elétrica entre o próton no centro do sistema de coordenadas e o elétron, vamos testar o método de separação de variáveis para a equação diferencial.

Seja portanto  $\Psi = R\Omega$ , onde  $R = R(r)$  e  $\Omega = \Omega(\theta, \varphi)$

$$\nabla^2 = \partial^2(R\Omega)/\partial r^2 + (1/r^2)\partial^2(R\Omega)/\partial \theta^2 + (2/r)(\partial(R\Omega)/\partial r) + (1/(r^2 \sin^2(\theta)))\partial^2(R\Omega)/\partial \varphi^2 + (\text{ctg}(\theta)/r^2)\partial(R\Omega)/\partial \theta = >$$

$$=> \nabla^2 = \Omega \partial^2 R/\partial r^2 + (R/r^2)\partial^2 \Omega/\partial \theta^2 + (2\Omega/r)(\partial R/\partial r) + (R/(r^2 \sin^2(\theta)))\partial^2 \Omega/\partial \varphi^2 + (R \text{ctg}(\theta)/r^2)\partial \Omega/\partial \theta. \text{ A equação como um todo fica:}$$

$$-\hbar^2/(2m)[\Omega \partial^2 R/\partial r^2 + (R/r^2)\partial^2 \Omega/\partial \theta^2 + (2\Omega/r)(\partial R/\partial r) + (R/(r^2 \sin^2(\theta)))\partial^2 \Omega/\partial \varphi^2 + (R \text{ctg}(\theta)/r^2)\partial \Omega/\partial \theta] + V(r)R\Omega = E R\Omega. \text{ Dividindo tudo por } R \text{ e multiplicando por } r^2:$$

$$-\hbar^2/(2m)[(r^2/R)\partial^2 R/\partial r^2 + (1/\Omega)\partial^2 \Omega/\partial \theta^2 + (2r/R)(\partial R/\partial r) + ((1/\Omega)/(\sin^2(\theta)))\partial^2 \Omega/\partial \varphi^2 + ((1/\Omega)\text{ctg}(\theta))\partial \Omega/\partial \theta] + r^2 V(r) = r^2 E.$$

É possível perceber que os termos em  $R$  ficam com as derivadas em relação a  $r$ , e os termos em  $\Omega$  com as derivadas em  $\theta$  e  $\varphi$ . Rearranjando os termos:

$$[(r^2/R)\partial^2 R/\partial r^2 + (2r/R)(\partial R/\partial r) - 2mr^2/\hbar^2(V(r) - E)] + (1/\Omega)[\partial^2 \Omega/\partial \theta^2 + (1/\sin^2(\theta))\partial^2 \Omega/\partial \varphi^2 + (\text{ctg}(\theta))\partial \Omega/\partial \theta] = 0$$

Para que a soma dessas 2 funções, uma dependendo apenas de  $r$  e outra apenas de  $\theta$  e  $\varphi$  sejam sempre zero, é preciso que cada um dos termos da soma seja constante.

$$[(r^2/R)\partial^2 R/\partial r^2 + (2r/R)(\partial R/\partial r) - 2mr^2/\hbar^2(V(r) - E)] = C$$

$$(1/\Omega)[\partial^2 \Omega/\partial \theta^2 + (1/\sin^2(\theta))\partial^2 \Omega/\partial \varphi^2 + (\text{ctg}(\theta))\partial \Omega/\partial \theta] = -C$$

Analisaremos em primeiro lugar a **função angular**, já que ela independe da função potencial:

$$(1/\Omega)[\partial^2\Omega/\partial\theta^2 + (1/\sin^2(\theta))\partial^2\Omega/\partial\varphi^2 + (\text{ctg}(\theta))\partial\Omega/\partial\theta] = -C$$

Testando novamente a sorte com a separação de variáveis, faremos  $\Omega(\theta, \varphi) = (YZ)$ , onde  $Y = Y(\theta)$  e  $Z = Z(\varphi)$ .

$$(1/(YZ))[\partial^2(YZ)/\partial\theta^2 + (1/\sin^2(\theta))\partial^2(YZ)/\partial\varphi^2 + (\text{ctg}(\theta))\partial(YZ)/\partial\theta] = -C \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (1/(YZ))[(Z)\partial^2Y/\partial\theta^2 + (Y/\sin^2(\theta))\partial^2Z/\partial\varphi^2 + (Z\text{ctg}(\theta))\partial Y/\partial\theta] = -C \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (1/Y)\partial^2Y/\partial\theta^2 + (1/(Z\sin^2(\theta)))\partial^2Z/\partial\varphi^2 + (\text{ctg}(\theta)/Y)\partial Y/\partial\theta = -C$$

Multiplicando por  $\sin^2(\theta)$ :

$$(1/Y)[(\sin^2(\theta))\partial^2Y/\partial\theta^2 + \sin(\theta)\cos(\theta)\partial Y/\partial\theta] + C\sin^2(\theta) + [(1/Z)\partial^2Z/\partial\varphi^2] = 0$$

Mais uma vez foi possível separar as funções, dessa vez de  $\theta$  e  $\varphi$ .

Vale o mesmo argumento anterior, e cada um dos termos da soma deve ser constante. Chamando a nova constante de  $b^2$  para obter uma solução para  $\varphi$  sem uma raiz:

$$(1/Y)[(\sin^2(\theta))\partial^2Y/\partial\theta^2 + \sin(\theta)\cos(\theta)\partial Y/\partial\theta] + C\sin^2(\theta) = b^2$$

$$(1/Z)\partial^2Z/\partial\varphi^2 = -b^2. \text{ Começando por essa equação, mais simples:}$$

$\partial^2Z/\partial\varphi^2 = -b^2Z \Rightarrow Z = \exp(ib\varphi)$ . Haveria uma constante arbitrária multiplicando a função, mas essa será determinada posteriormente no processo de normalização. Por outro lado,  $\varphi$  é o ângulo azimutal, e a função após  $2\pi$  retorna ao mesmo ponto e portanto deve ter o mesmo valor.

$$Z(\varphi + 2\pi) = Z(\varphi) \Rightarrow \exp(ib(\varphi + 2\pi)) = \exp(ib\varphi) \Rightarrow \exp(i2\pi b) = 1 \Rightarrow b \text{ deve ser um número inteiro, positivo ou negativo!}$$

A solução da equação em  $\theta$  é muito mais complicada:

$$Y(\theta) = (1 - \cos^2(\theta))^{(|b|/2)} d^{(|m|)} (P_L(\cos(\theta))) / d(\cos(\theta)),$$

sendo que  $P_L(\cos(\theta)) = (1 / (2^L L!)) d^L(\cos^2(\theta) - 1)^L / d(\cos(\theta))^L$ , onde  $L$  é um inteiro maior ou igual a zero.

$$\text{Por exemplo, } P_0(\cos(\theta)) = (1 / (2^0 0!)) d^0(\cos^2(\theta) - 1)^0 / d(\cos(\theta)) = 1$$

$Y(\theta) = (1 - \cos^2(\theta))^{(|0|/2)} d^{(|0|)} (P_0(\cos(\theta))) / d(\cos(\theta)) = 1$ , nesse caso  $b$  é zero porque qualquer número maior deriva uma constante, e leva a função a zero.

$$P_1(\cos(\theta)) = (1 / (2^1 1!)) d^1(\cos^2(\theta) - 1)^1/d(\cos(\theta)) = \cos(\theta)$$

$$Y(\theta) = (1-\cos^2(\theta))^{(|0|/2)} d^{|0|}(P_0(\cos(\theta)))/d(\cos(\theta)) = \cos(\theta) \quad Y(\theta) = (1-\cos^2(\theta))^{|1|+1/2} d^{|1|}(P_1(\cos(\theta)))/d(\cos(\theta)) = \sin(\theta).$$

Dessa vez b pode ser 0, -1 ou 1. De modo geral, o valor máximo de |b| = L, pois a derivação vai zerar a função além desse valor.

$$P_2(\cos(\theta)) = (1 / (2^2 2!)) d^2(\cos^2(\theta) - 1)^2/d(\cos(\theta))^2 = (1/2)(3\cos^2(\theta) - 1)$$

$$Y(\theta) = (1-\cos^2(\theta))^{(|0|/2)} d^{|0|}(P_2(\cos(\theta)))/d(\cos(\theta)) = (1/2)(3\cos^2(\theta) - 1), \quad Y(\theta) = (1-\cos^2(\theta))^{|1|+1/2} d^{|1|}(P_2(\cos(\theta)))/d(\cos(\theta)) = 3\sin(\theta)\cos(\theta) \quad Y(\theta) = (1-\cos^2(\theta))^{|2|/2} d^{|2|}(P_2(\cos(\theta)))/d(\cos(\theta)) = 3\sin^2(\theta)$$

Vamos agora examinar os valores possíveis da constante C (resultante da separação de variáveis R e Ω), testando na equação diferencial em θ os diversos valores de Y:

$$Y(\theta) = 1 \quad (L = 0 \text{ e } b = 0)$$

$$(1/Y)[(\sin^2(\theta))\partial^2 Y/\partial\theta^2 + \sin(\theta)\cos(\theta)\partial Y/\partial\theta] + C\sin^2(\theta) = b^2$$

$$C\sin^2(\theta) = 0 \Rightarrow \text{só é válido se } C = 0.$$

$$Y(\theta) = \sin(\theta) \quad (L = 1 \text{ e } b = 1)$$

$$(1/Y)[(\sin^2(\theta))\partial^2 Y/\partial\theta^2 + \sin(\theta)\cos(\theta)\partial Y/\partial\theta] + C\sin^2(\theta) = b^2$$

$$(1/\sin(\theta))[(\sin^2(\theta))(-\sin(\theta)) + \sin(\theta)\cos(\theta)\cos(\theta)] + C\sin^2(\theta) = 1$$

$$-\sin^2(\theta) + \cos^2(\theta) + C\sin^2(\theta) = 1, \text{ o que é válido se } C = 2.$$

$$Y(\theta) = 3\sin^2(\theta) \quad (L = 2 \text{ e } b = 2)$$

$$(1/Y)[(\sin^2(\theta))\partial^2 Y/\partial\theta^2 + \sin(\theta)\cos(\theta)\partial Y/\partial\theta] + C\sin^2(\theta) = b^2$$

$$(1/(3\sin^2(\theta)))[(\sin^2(\theta))(6(\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta))) + \sin(\theta)\cos(\theta)(6\sin(\theta)\cos(\theta))] + C\sin^2(\theta) = 4$$

=>

$$2\cos^2(\theta) - 2\sin^2(\theta) + 2\cos^2(\theta) + C\sin^2(\theta) = 4 \text{ o que é válido se } C = 6.$$

A constante C, como visto nesses exemplos, é sempre um número inteiro. Além disso, cresce com L. Pode-se provar que C só é válida como solução para a equação

diferencial em  $\theta$ , se ela assumir valores do tipo  $L(L+1)$ , onde  $L$  é um inteiro maior ou igual a zero.

A normalização da função de onda requer:

$$\int_{\text{espaço}} \Psi^2(r, \theta, \varphi) dV = 1$$

O elemento de volume  $dV$  em coordenadas esféricas é:  $dV = (dr)(rd\theta)(r\sin(\theta)d\varphi) = r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi$

$$\int_{\text{espaço}} \Psi^2(r, \theta, \varphi) dV = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R^2(r) \Omega^2(\theta, \varphi) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi = 1$$

É possível e conveniente separar as integrais pelas variáveis, exigindo que o produto delas seja unitário:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Omega^2(\theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1, \text{ e que } \int_0^\infty r^2 R^2(r) dr = 1$$

Aplicando a integral de  $\Omega^2 = (YZ)^2$ , para  $L = 0$  e  $b = 0$ , onde  $Y = 1$  e  $Z = 1$ :

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin(\theta) d\theta d\varphi = 2\pi \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta = 2\pi [-\cos(\theta)]_0^\pi = 4\pi.$$

Portanto, a função normalizada  $\Omega_0^0 = 1/(4\pi)^{(1/2)}$

Aplicando a integral de  $\Omega^2 = (YZ)^2$  para  $L = 1$  e  $b = 0$ , onde  $Y = \cos(\theta)$  e  $Z = 1$ :

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi = 2\pi \int_0^\pi \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta = 2\pi [-(1/3)\cos^3(\theta)]_0^\pi = (4/3)\pi.$$

Portanto, a função normalizada  $\Omega_1^0 = (3/(4\pi))^{(1/2)} \cos(\theta)$

Aplicando a integral de  $\Omega^2 = (YZ)^2$  para  $L = 1$  e  $b = 1$ , onde  $Y = \sin(\theta)$  e  $Z = \exp(i\varphi)$ :

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^2(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi = 2\pi \int_0^\pi (1 - \cos^2(\theta)) \sin(\theta) d\theta = 2\pi [(1/3)\cos^3(\theta) - \cos(\theta)]_0^\pi = (8/3)\pi.$$

Note-se aqui que para  $b = -1$ , o resultado seria o mesmo. Por convenção, normaliza-se escolhendo a raiz negativa para uma função e a raiz positiva para a outra:

$$\Omega_1^1 = -((3/(8\pi))^{(1/2)} \sin(\theta) \exp(i\varphi) \text{ e } \Omega_1^{-1} = ((3/(8\pi))^{(1/2)} \sin(\theta) \exp(-i\varphi)$$

Vamos analisar agora a **função radial**.

$$(r^2/R)\partial^2 R/\partial r^2 + (2r/R)(\partial R/\partial r) - 2mr^2/\hbar^2(V(r) - E) = C$$

Em primeiro lugar, a resolução da função angular mostrou que  $C = L(L+1)$ ,  $L$  inteiro não negativo. Além disso, a função potencial é a resultante da interação eletrostática entre o próton, na origem do sistema de coordenadas e o elétron.

$V(r) = -(1/(4\pi\epsilon_0))e^2/r$ , onde a constante entre parêntesis é necessária para expressar o potencial em unidades SI.

Se definirmos uma função  $u(r) = rR(r)$ , os primeiros 2 termos da equação podem ser agrupados, pois:

$$\partial u/\partial r = r(\partial R/\partial r) + R(r), \quad \partial u^2/\partial r^2 = r(\partial^2 R/\partial r^2) + 2(\partial R/\partial r) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (\partial R/\partial r) = (\partial u/\partial r - u/r) / r \text{ e } (\partial^2 R/\partial r^2) = [\partial u^2/\partial r^2 - 2((\partial u/\partial r - u/r) / r)]/r$$

$$(r^2/R)\partial^2 R/\partial r^2 + (2r/R)(\partial R/\partial r) = (r^3/u)[\partial u^2/\partial r^2 - 2((\partial u/\partial r - u/r) / r)]/r + (2r^2/u)(\partial u/\partial r - u/r) / r = (r^2/u)\partial u^2/\partial r^2 - (2r/u)(\partial u/\partial r) + 2 + (2r/u)\partial u/\partial r - 2 = (r^2/u)\partial u^2/\partial r^2$$

$$(-\hbar^2/(2m))\partial u^2/\partial r^2 + (\hbar^2/(2m))L(L+1)/r^2 u + V(r)u = Eu$$

Por convenção, vamos representar a energia total do elétron como negativa, sendo a energia positiva relacionada a um elétron livre que fosse espalhado pelo núcleo sem se ligar a ele. Definimos:

$$k = \sqrt{-2mE} / \hbar$$

Como  $E$  é negativo,  $k$  é real e tem unidade de (1/comprimento).

Com todas as modificações acima a equação se torna:

$$(1/k^2)\partial u^2/\partial r^2 = [1 - (me^2)/((2\pi\hbar^2 k\epsilon_0)(kr)) + L(L+1)/(k^2 r^2)]u$$

Para simplificar a análise, agrupa-se a constante relativa ao potencial eletrostático:

$\rho_0 = (me^2)/((2\pi\hbar^2 k\epsilon_0))$  que é adimensional. O mais interessante como veremos adiante é que além de adimensional, esse produto que envolve até números transcendentais, deve ser um número inteiro para que existam soluções normalizáveis.

E redefine-se a variável independente, de modo que

$$\rho = kr \text{ (}\rho \text{ é adimensional)}$$

$$\Rightarrow \partial u/\partial r = (\partial u/\partial \rho)(\partial \rho/\partial r) = k(\partial u/\partial \rho) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \partial u^2/\partial r^2 = \partial(k(\partial u/\partial \rho))/\partial r = k\partial((\partial u/\partial \rho)/\partial \rho)(\partial \rho/\partial r) = k^2(\partial u^2/\partial \rho^2)$$



A equação em sua forma mais compacta fica:

$$\partial u^2 / \partial \rho^2 = [1 - \rho_0 / \rho + L(L+1) / \rho^2] u$$

Não é nada simples, mas no caso em que a distância do elétron ao núcleo tende a infinito,  $\rho \rightarrow \infty$  e estamos numa equação simples:

$$\partial u^2 / \partial \rho^2 = u$$

Cuja solução é  $u = A \exp(-\rho) + B \exp(\rho)$

Mas o segundo termo tende ao infinito junto com  $\rho$ , e a solução normalizável reduz-se a:

$$u = A \exp(-\rho)$$

Já quando a distância do elétron ao núcleo tende a zero,  $\rho \rightarrow 0$ , e o terceiro termo fica dominante:

$$\partial u^2 / \partial \rho^2 = [L(L+1) / \rho^2] u$$

A solução geral desse caso é:

$$u = C \rho^{(L+1)} + D \rho^{(-L)}$$

Pois testando na equação:

$$CL(L+1)\rho^{(L-1)} + D(-L)(-L-1)\rho^{(-L-2)} = [L(L+1) / \rho^2] (C\rho^{(L+1)} + D\rho^{(-L)}) \Rightarrow$$

$$CL(L+1)\rho^{(L+1)} / \rho^2 + D(L)(L+1)\rho^{(-L)} / \rho^2 = [L(L+1) / \rho^2] (C\rho^{(L+1)} + D\rho^{(-L)})$$

O segundo termo tende a infinito quando  $\rho \rightarrow 0$ , e a solução normalizável reduz-se a:

$$u = C \rho^{(L+1)}$$

A função radial é zero para  $\rho = 0$ , cresce mais rapidamente para valores maiores de  $L$ , e decresce a zero no infinito, com um decaimento independente de  $L$ .

Vamos tentar agora usar esses resultados fazendo  $u$  ser um produto de funções:

$$u(\rho) = \exp(-\rho) \rho^{(L+1)} v(\rho).$$

$$\partial u / \partial \rho = -\exp(-\rho) \rho^{(L+1)} v(\rho) + (L+1) \exp(-\rho) \rho^L v(\rho) + \exp(-\rho) \rho^{(L+1)} (\partial v / \partial \rho) =$$

$$\Rightarrow \partial u / \partial \rho = \exp(-\rho) \rho^L [-\rho v + (L+1)v + \rho(\partial v / \partial \rho)] = \exp(-\rho) \rho^L [v(L+1-\rho) + \rho(\partial v / \partial \rho)]$$

$$\partial u^2 / \partial \rho^2 = -\exp(-\rho) \rho^L [v(L+1-\rho) + \rho(\partial v / \partial \rho)] + L \exp(-\rho) \rho^{(L-1)} [v(L+1-\rho) + \rho(\partial v / \partial \rho)] + \exp(-\rho) \rho^L [-v + (L+1-\rho) \partial v / \partial \rho + \rho(\partial^2 v / \partial \rho^2) + \partial v / \partial \rho] \Rightarrow$$

$$\partial u^2/\partial \rho^2 = \exp(-\rho)\rho^L[-v(L+1-\rho) - \rho(\partial v/\partial \rho) + L\rho^{(-1)}v(L+1-\rho) + L(\partial v/\partial \rho) - v + (L+1-\rho)\partial v/\partial \rho + \rho(\partial^2 v/\partial \rho^2) + \partial v/\partial \rho] = \exp(-\rho)\rho^L[v(-2L+\rho + L\rho^{(-1)}(L+1) - 2) + 2(L+1-\rho)\partial v/\partial \rho + \rho(\partial^2 v/\partial \rho^2)]$$

Substituindo na equação:  $\partial u^2/\partial \rho^2 = [1 - \rho_0/\rho + L(L+1)/\rho^2]u$ ,

$$\exp(-\rho)\rho^L[v(-2L+\rho + L\rho^{(-1)}(L+1) - 2) + 2(L+1-\rho)\partial v/\partial \rho + \rho(\partial^2 v/\partial \rho^2)] = [1 - \rho_0/\rho + L(L+1)/\rho^2]\exp(-\rho)\rho^{(L+1)}v(\rho) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [v(-2L - 2) + 2(L+1-\rho)\partial v/\partial \rho + \rho(\partial^2 v/\partial \rho^2)] = -\rho_0 v \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \rho(\partial^2 v/\partial \rho^2) + 2(L+1-\rho)\partial v/\partial \rho + (\rho_0 - 2L - 2)v = 0$$

Vamos testar como solução uma série infinita de potências:

$$v(\rho) = a_0\rho^0 + a_1\rho^1 + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + \dots + a_n\rho^n + \dots = a_i\rho^i, \text{ na convenção de Einstein.}$$

$$\partial v/\partial \rho = a_1\rho^0 + 2a_2\rho^1 + 3a_3\rho^2 + \dots + na_n\rho^{n-1} + \dots = (i+1)a_{i+1}\rho^i$$

$$\partial^2 v/\partial \rho^2 = 2a_2 + 6a_3\rho^1 + \dots + n(n+1)a_n\rho^{n-2} + \dots = (i+1)(i+2)a_{i+2}\rho^i$$

Inserindo essas soluções na equação diferencial:

$$\rho[2a_2 + 6a_3\rho^1 + \dots + n(n+1)a_n\rho^{n-2} + \dots] + 2(L+1-\rho)[a_1\rho^0 + 2a_2\rho^1 + 3a_3\rho^2 + \dots + na_n\rho^{n-1} + \dots] + (\rho_0 - 2L - 2)[a_0\rho^0 + a_1\rho^1 + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + \dots + a_n\rho^n + \dots] = 0$$

A soma deve ser zero para qualquer  $\rho$ , de modo que agrupando as potências de  $\rho$ :

$$(\rho_0 - 2L - 2)a_0 + (2L+2)a_1 = 0$$

$$(\rho_0 - 2L - 4)a_1 + (4L+6)a_2 = 0$$

$$(\rho_0 - 2L - 6)a_2 + (6L+12)a_3 = 0$$

$$(\rho_0 - 2L - 8)a_3 + (8L+20)a_4 = 0$$

$$a_0 = A \Rightarrow a_1 = A(-\rho_0 + 2L + 2)/(2L+2)$$

$$a_2 = (-\rho_0 + 2L + 4)a_1/(4L+6)$$

$$a_3 = (-\rho_0 + 2L + 6)a_2/(6L+12)$$

$$a_4 = (-\rho_0 + 2L + 8)a_3/(8L+20)$$

A fórmula geral de recursão é:

$$a_{i+1} = (-\rho_0 + 2(L+i+1))a_i / ((i+1)(2L+i+2))$$

O primeiro termo pode ser chamado de A, a ser definido posteriormente através de normalização.

O objetivo de encontrar  $v(\rho)$  foi por meio dela chegar à função  $u(\rho) = \exp(-\rho)\rho^{(L+1)}v(\rho)$ .

Vamos agora examinar o que ocorre a  $u(\rho)$  quando  $\rho$  tende ao infinito, já conhecida a função  $v(\rho)$  como a série de potências com os coeficientes determinados segundo a fórmula de recursão. Quando  $\rho$  tende ao infinito, os termos com potências menores de  $\rho$  de  $v(\rho)$  ficam desprezíveis frente aos de maiores potências. E para os termos de maiores potências, a variável "i" acaba dominando, tornando as demais constantes desprezíveis na fórmula de recursão:

$$a_{i+1} = (-\rho_0 + 2(L+i+1))a_i / ((i+1)(2L+i+2)) \sim (2i)a_i / ((i+1)(i)) = 2a_i / (i+1).$$

Com essa aproximação, a fórmula de recursão define agora cada coeficiente como  $a_i = 2^i / i! A$ , sendo a aproximação melhor quanto mais  $\rho$  tende ao infinito.

$$u(\rho) = \exp(-\rho)\rho^{(L+1)}v(\rho) = \exp(-\rho)\rho^{(L+1)} A \sum_0^\infty (2^i / i! \rho^i)$$

Mas esse somatório é exatamente a expansão da função exponencial,  $\exp(2\rho)$ .

$$u(\rho) = \exp(-\rho)\rho^{(L+1)}\exp(2\rho) = \rho^{(L+1)}\exp(\rho).$$

O problema é que essa função não é normalizável, pois tende ao infinito com  $\rho$ .

Há entretanto algumas combinações de valores de  $\rho_0$  e L que produzem soluções limitadas, ao zerar todos os coeficientes maiores que um certo valor. Para isso basta que na fórmula de recursão:

$$a_{i+1} = (-\rho_0 + 2(L+i+1))a_i / ((i+1)(2L+i+2)),$$

o numerador:  $-\rho_0 + 2(L+i+1) = 0$  para algum L e i.

Chamando o termo entre parêntesis de n (número quântico principal):

$$\rho_0 = 2n. \text{ Portanto } \rho_0 \text{ (apesar das aparências) tem de ser um número inteiro!}$$

Nesse caso, o coeficiente  $a_{i+1} = 0$ , e devido à recursão, também todos acima dele. Para esses casos,  $v(\rho)$  satisfaz a equação diferencial, porém com uma série finita de potências. O último termo, de grau mais alto, será quando:

$$-2n + 2(L+i+1) = 0, \text{ ou seja quando } i = n - L - 1$$

Explicitando o valor de  $\rho_0$ :

$$\rho_0 = (me^2)/(2\pi\hbar^2k\epsilon_0)$$

Lembrando que  $k = \sqrt{-2mE} / \hbar$

As energias possíveis dependem de valores inteiros de n:

$$E = -me^4/(32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2)(1/n^2)$$

Essa é a famosa fórmula de Bohr para o átomo de hidrogênio.

Para m (massa do elétron) =  $9,1 \times 10^{-31}$  kg

e (carga do elétron) =  $1,6 \times 10^{-19}$  C

$\hbar = 1,05 \times 10^{-34}$  J.s

$\epsilon_0 = 9 \times 10^9$  Nm<sup>2</sup>/C

O estado fundamental (n = 1) tem energia de ligação de:

$E = -2,18 \times 10^{-18}$ J = 13.6 eV.

Para as energias permitidas, o valor de  $k = me^2/(4\pi\hbar^2\epsilon_0)(1/n)$

O inverso de k tem unidade de comprimento, e o valor de 1/k para n=1:

$a = (4\pi\hbar^2\epsilon_0) / (me^2) = 0,53 \times 10^{-10}$ m é chamado raio de Bohr.

Ao longo da resolução das equações diferenciais foram feitas algumas mudanças de variáveis. Restaurando a equação original:

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Omega(\theta,\varphi)$$

$\rho = kr$ ,  $u(\rho) = rR(r)$ , além do raio de Bohr  $a = 1/k \Rightarrow \rho = r/(an)$

Portanto,

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = (1/r)u(\rho)\Omega(\theta,\varphi) = (1/r)\exp(-\rho)\rho^{(L+1)}v(\rho)\Omega(\theta,\varphi), \text{ onde } \rho = r/(an)$$

onde v(ρ) é o polinômio de grau n - L - 1, cujos coeficientes são determinados pela fórmula de recursão:

$$a_{i+1} = 2(L+i+1-n)a_i / ((i+1)(2L+i+2))$$

com o primeiro termo A tendo que ser determinado por normalização.

Vejamos a expressão da função no estado fundamental, ou seja quando n=1. Nesse caso L só pode ser zero, e conseqüentemente b (da função Z(φ)), também é zero. O polinômio v(ρ) tem grau zero:

$$v(\rho) = A$$

Quando  $L = 0$ , e  $b = 0$ , a condição de normalização resulta em  $\Omega_0^0 = 1/(4\pi)^{(1/2)}$

A função radial  $R_{nL}$  por sua vez é:

$$R_{10} = A(1/r)\exp(-\rho)\rho = A(1/r)\exp(-r/a)r/(a) = (A/a)\exp(-r/a)$$

Quando normalizamos a função angular, o método empregado foi realizar um produto de 2 integrais, ambas igualadas a 1. Sobrou para normalizar a função radial a integral:

$$\int_0^\infty r^2 R^2(r) dr = 1$$

$$\int_0^\infty r^2 [R_{10}]^2 dr = (A^2/a^2) \int_0^\infty r^2 \exp(-2r/a) dr = 1$$

A integral  $\int r^2 \exp(-2r/a) dr = [r^2/(-2/a) - 2r/(-2/a)^2 + 2/(-2/a)^3] \exp(-2r/a)$  [\(ver anexo 7\)](#)

Seu valor em  $\infty$  é zero, e em zero é  $-a^3/4$ .

Logo,

$$\int_0^\infty r^2 [R_{10}]^2 dr = (A^2/a^2) \int_0^\infty r^2 \exp(-2r/a) dr = 1 \Rightarrow (A^2/a^2)(a^3/4) = 1 \Rightarrow A = 2 / \sqrt{a} \text{ e}$$

$$R_{10} = 2/(a)^{(3/2)} \exp(-r/a)$$

$$\Psi_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{10} \Omega_0^0 = 2/(a)^{(3/2)} \exp(-r/a) (1/(4\pi)^{(1/2)}) = 1/(\pi a^3)^{(1/2)} \exp(-r/a)$$

Para  $n = 2$ ,  $L=0$  ou  $L=1$ :

caso 1:  $L = 0$

O polinômio  $v(\rho)$  é do primeiro grau e usando a fórmula de recursão:

$$v(\rho) = A - A\rho$$

$$R_{20} = (A - Ar/(2a))(1/r)\exp(-r/(2a))r/(2a) = (A/(2a))[1 - r/(2a)]\exp(-r/(2a))$$

$$\int_0^\infty r^2 [R_{20}]^2 dr = (A^2/(4a^2)) \int_0^\infty r^2 [1 - r/(2a)]^2 \exp(-r/a) dr = 1$$

A integral  $\int r^2 [1 - r/(2a)]^2 \exp(-r/a) dr =$

$$= \int r^2 \exp(-r/a) dr - \int (r^3/a) \exp(-r/a) dr + \int (r^4/(4a^2)) \exp(-r/a) dr$$

$$= \{ [r^2/(-1/a) - 2r/(-1/a)^2 + 2/(-1/a)^3] - (1/a)[r^3/(-1/a) - 3r^2/(-1/a)^2 + 6r/(-1/a)^3 - 6/(-1/a)^4] + (1/(4a^2))[r^4/(-1/a) - 4r^3/(-1/a)^2 + 12r^2/(-1/a)^3 - 24r/(-1/a)^4 + 24/(-1/a)^5] \} \exp(-r/a)$$

[\(ver anexo 7\)](#)

Em  $\infty$  seu valor é zero devido porque a exponencial domina, e em zero:

$$(A^2/(4a^2))[2/(-1/a)^3 + (1/a)6/(-1/a)^4 + (1/(4a^2))24/(-1/a)^5] = (A^2/(4a^2))[-2a^3 + 6a^3 - 6a^3] = -A^2a/2$$

$$\text{Logo } A^2a/2 = 1 \Rightarrow A = \sqrt{2/a}$$

$$R_{20} = (1/(2a^3)^{(1/2)})[1 - r/(2a)]\exp(-r/(2a))$$

$$\Psi_{200}(r,\theta,\varphi) = R_{20}\Omega_0^0 = (1/(2a^3)^{(1/2)})[1 - r/(2a)]\exp(-r/(2a))(1/(4\pi))^{(1/2)} = 1/(8\pi a^3)^{(1/2)}[1 - r/(2a)]\exp(-r/(2a))$$

caso 1:  $n = 2$  e  $L = 1$

$$v(\rho) = A$$

$$R_{21} = A(1/r)\exp(-\rho)\rho^{(1+1)} = A(1/r)\exp(-r/(2a))(r/(2a))^2 = (A/(4a^2))r\exp(-r/(2a))$$

$$\int_0^\infty r^2 [R_{21}]^2 dr = (A^2/(16a^4)) \int_0^\infty r^4 \exp(-r/a) dr = 1$$

$$\text{A integral } \int_0^\infty r^4 \exp(-r/a) dr = [r^4/(-1/a) - 4r^3/(-1/a)^2 + 12r^2/(-1/a)^3 - 24r/(-1/a)^4 + 24/(-1/a)^5] \exp(-r/a) \text{ [\(ver anexo 7\)](#)}$$

Em  $\infty$  seu valor é zero devido porque a exponencial domina, e em zero é  $24/(-1/a)^5$ :

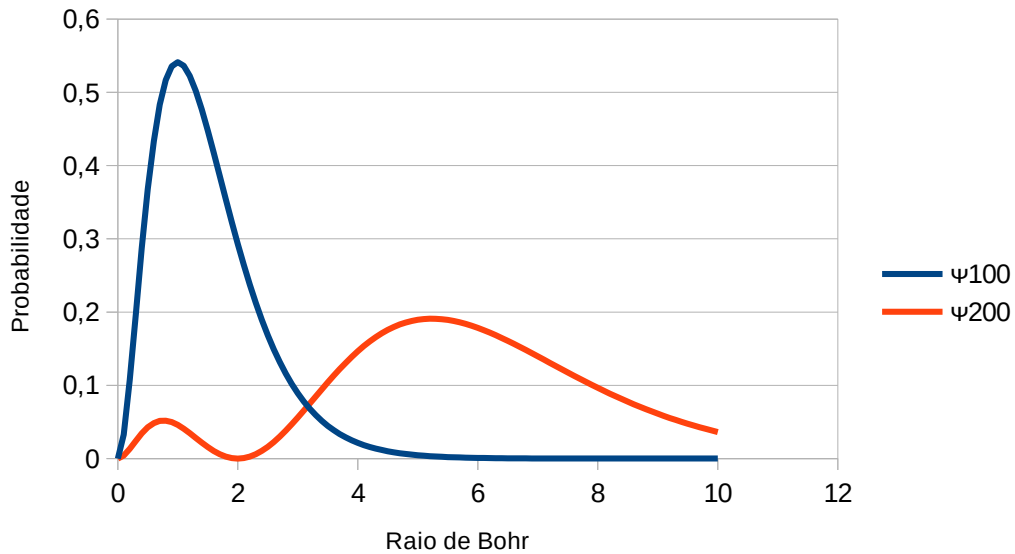
$$\text{Logo } (A^2/(16a^4))[-24/(-1/a)^5] = 1 \Rightarrow (A^2/(16a^4))24a^5 = 1 \Rightarrow (3a/2)A^2 = 1 \Rightarrow$$

$$A = \sqrt{2/(3a)}$$

$$\text{Logo: } R_{21} = (1/(24a^5)^{(1/2)})r\exp(-r/(2a))$$

$$\Psi_{210}(r,\theta,\varphi) = R_{21}\Omega_1^0 = (1/(24a^5)^{(1/2)})r\exp(-r/(2a))(3/(4\pi))^{(1/2)}\cos(\theta) = (1/(32\pi a^5)^{(1/2)})r\exp(-r/(2a))\cos(\theta)$$

Abaixo está o gráfico da densidade de probabilidade da posição do elétron em função da distância ao núcleo, em múltiplos do raio de Bohr para  $\Psi_{100}(r,\theta,\varphi)$  e  $\Psi_{200}(r,\theta,\varphi)$ . Como nesses casos a probabilidade é função apenas de  $r$ , é possível um gráfico 2D.



A abordagem feita até aqui parte da conservação da energia. Os estados estacionários são os que satisfazem o Hamiltoniano em coordenadas esféricas, ou seja os que correspondem a valores constantes de energia.

Vamos agora analisar a constância do **momento angular**, em vez da energia.

Em mecânica clássica, o momento angular é definido pelo produto vetorial:

$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ , onde  $\mathbf{r}$  é o vetor posição e  $\mathbf{p}$  o momento.

É fácil ver que, para um observador inercial, se o momento se conserva, o mesmo acontece com o momento angular, pois pela definição de produto vetorial::

$$L_x = y p_z - z p_y, L_y = z p_x - x p_z, \text{ e } L_z = x p_y - y p_x$$

Se todas as componentes de  $\mathbf{p}$  não variam com o tempo, o mesmo ocorre com as componentes de  $\mathbf{L}$ .

Mas mesmo que  $\mathbf{p}$  não se conserve,  $\mathbf{L}$  se conserva em muitas situações, como no movimento circular uniforme (para simplificar provado abaixo para 2D):

$x = R \cos(\theta)$  e  $y = R \sin(\theta)$ , onde  $R = \text{constante}$ . Além disso:  $(d\theta/dt) = \text{constante}$

As componentes da velocidade são:

$$v_x = -(d\theta/dt)R \sin(\theta) \text{ e } v_y = (d\theta/dt)R \cos(\theta)$$

$$x v_y = R^2 \cos^2(\theta)(d\theta/dt) \text{ e } y v_x = -R^2 \sin^2(\theta)(d\theta/dt)$$

$$x v_y - y v_x = R^2 \cos^2(\theta)(d\theta/dt) + R^2 \sin^2(\theta)(d\theta/dt) = R^2(d\theta/dt) = \text{constante}$$

Logo  $L = L_z = xp_y - yp_x = m(xv_y - yv_x) = \text{constante}$ .

Em mecânica quântica, O momento angular é o operador  $L$  com componentes:

$$L_x = y(-i\hbar\partial/\partial z) - z(-i\hbar\partial/\partial y), L_y = z(-i\hbar\partial/\partial x) - x(-i\hbar\partial/\partial z), L_z = x(-i\hbar\partial/\partial y) - y(-i\hbar\partial/\partial x)$$

Os componentes não comutam:

$$[L_x, L_y] = L_x L_y - L_y L_x = \{y(-i\hbar\partial/\partial z) - z(-i\hbar\partial/\partial y)\}\{z(-i\hbar\partial/\partial x) - x(-i\hbar\partial/\partial z)\} - \{z(-i\hbar\partial/\partial x) - x(-i\hbar\partial/\partial z)\}\{y(-i\hbar\partial/\partial z) - z(-i\hbar\partial/\partial y)\}$$

Cada termo é uma derivada de produto. Para  $L_x L_y$  são eles:

$$y(-i\hbar\partial/\partial z)(z(-i\hbar\partial/\partial x)) = -\hbar^2 y(z\partial^2/\partial x\partial z + \partial/\partial x)$$

$$y(-i\hbar\partial/\partial z)(-x(-i\hbar\partial/\partial z)) = \hbar^2 y(x\partial^2/\partial z^2 + 0)$$

$$-z(-i\hbar\partial/\partial y)(z(-i\hbar\partial/\partial x)) = \hbar^2 z(z\partial^2/\partial y\partial x + 0)$$

$$-z(-i\hbar\partial/\partial y)(-x(-i\hbar\partial/\partial z)) = -\hbar^2 z(x\partial^2/\partial z\partial y + 0)$$

Para  $L_y L_x$  são eles:

$$z(-i\hbar\partial/\partial x)(y(-i\hbar\partial/\partial z)) = -\hbar^2 z(y\partial^2/\partial z\partial x + 0)$$

$$z(-i\hbar\partial/\partial x)(-z(-i\hbar\partial/\partial y)) = \hbar^2 z(z\partial^2/\partial y\partial x + 0)$$

$$-x(-i\hbar\partial/\partial z)(y(-i\hbar\partial/\partial z)) = \hbar^2 x(y\partial^2/\partial z^2 + 0)$$

$$-x(-i\hbar\partial/\partial z)(-z(-i\hbar\partial/\partial y)) = -\hbar^2 x(z\partial^2/\partial y\partial z + \partial/\partial y)$$

Efetuando  $L_x L_y - L_y L_x$ , todos os termos com derivadas segunda se anulam, e sobra:

$$-\hbar^2 y\partial/\partial x + \hbar^2 x\partial/\partial y = \hbar^2 (x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$$

$$\text{Como } L_z = x(-i\hbar\partial/\partial y) - y(-i\hbar\partial/\partial x),$$

$$[L_x, L_y] = L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z$$

Da mesma forma, para os outros comutadores:

$$[L_y, L_z] = L_y L_z - L_z L_y = i\hbar L_x$$

$$[L_z, L_x] = L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y$$



Como esses operadores não comutam, não há como preparar um sistema tal que mais de um dos componentes de  $L$  seja conhecido com certeza. Ou, em outras palavras, não há função de onda que seja autovetor de mais que um dos componentes.

Entretanto o operador  $L^2$  comuta com cada um dos componentes:

$$[L^2, L_z] = [(L_x^2 + L_y^2 + L_z^2), L_z] = L_x^2 L_z + L_y^2 L_z + L_z^2 L_z - L_z L_x^2 - L_z L_y^2 - L_z L_z^2$$

Analisando em pares:

$$L_x^2 L_z - L_z L_x^2 = L_x(L_z L_x - i\hbar L_y) - (i\hbar L_y + L_x L_z)L_x = -i\hbar(L_x L_y + L_y L_x)$$

$$L_y^2 L_z - L_z L_y^2 = L_y(i\hbar L_x + L_z L_y) - (L_y L_z - i\hbar L_x)L_y = i\hbar(L_y L_x - L_x L_y)$$

$$L_z^2 L_z - L_z L_z^2 = 0$$

$$\text{Portanto } [L^2, L_z] = 0$$

$$\text{De forma análoga } [L^2, L_x] = [L^2, L_y] = 0$$

Como esses operadores comutam, é possível uma função de onda que seja um autovetor para ambos os operadores:

$$L^2 f = a f \text{ e } L_z f = b f, \text{ onde } a \text{ e } b \text{ são em princípio números complexos.}$$

Definimos agora um operador  $L^+ = L_x + iL_y$

$$[L_z, L^+] = i\hbar L_y + i(-i\hbar L_x) = \hbar(L_x + iL_y) = \hbar L^+$$

$$[L^2, L^+] = 0$$

Aplicando  $L^2 L^+$  à função  $f$  (autovetor de  $L^2$  e  $L_z$ ):

$$L^2(L^+ f) = L^+ L^2 f = L^+ a f = a(L^+ f), \text{ portanto } L^+ f \text{ também é um autovetor de } L^2 \text{ com o mesmo autovalor } = a.$$

$$L_z(L^+ f) = (L_z L^+ - L^+ L_z)f = ([L_z, L^+] + L^+ L_z)f = (\hbar L^+ + L^+ L_z)f = \hbar L^+ f + L^+ b f = (\hbar + b)(L^+ f), \text{ portanto } L^+ f \text{ também é um autovetor de } L_z, \text{ mas com autovalor } (\hbar + b).$$

Fazendo o mesmo processo para um operador  $L^- = L_x - iL_y$ ,

$$L^2(L^- f) = a(L^- f) \text{ e } L_z(L^- f) = (\hbar - b)(L^- f)$$

Entretanto o máximo autovalor possível de  $L_z$  é o de  $L^2$ , quando todo o momento angular estará nesse eixo. Como ao se repetir o processo com  $L^+$ ,  $L_z$  incrementa de  $\hbar$ , e com  $L^-$  decrementa de  $\hbar$ , ao passo que  $L^2$  permanece constante, concluímos que deve haver autovetores limite  $f$  e  $f_{\min}$  tais que:

$$(L^+ f) = 0 \text{ e } (L^- f_{\min}) = 0$$

Se chamarmos de  $\hbar\epsilon_1$  o autovalor de  $f$ :

$Lz f = \hbar\epsilon_1 f$ . Além disso  $L^2 f = a f$  como sempre.

$$\begin{aligned} L^- L^+ &= (Lx - iLy)(Lx + iLy) = Lx^2 + Ly^2 + i(LxLy - LyLx) = Lx^2 + Ly^2 + i[Lx, Ly] = Lx^2 + Ly^2 - \hbar Lz = \\ &= Lx^2 + Ly^2 + Lz^2 - Lz^2 - \hbar Lz = L^2 - Lz^2 - \hbar Lz \Rightarrow L^2 = L^- L^+ + Lz^2 + \hbar Lz \end{aligned}$$

Aplicando esse operador ao autovetor  $f$ :

$$L^2 f = L^- L^+ f + Lz^2 f + \hbar Lz f. \text{ Como } (L^+ f) = 0,$$

$$L^2 f = 0 + \hbar^2 \epsilon_1^2 f + \hbar^2 \epsilon_1 f = \hbar^2 \epsilon_1 (\epsilon_1 + 1) f$$

Se chamarmos de  $\hbar\epsilon_2$  o autovalor de  $f_{\min}$ :

$Lz f_{\min} = \hbar\epsilon_2 f_{\min}$ . Além disso  $L^2 f_{\min} = a f_{\min}$  como sempre.

$$\begin{aligned} L^+ L^- &= (Lx + iLy)(Lx - iLy) = Lx^2 + Ly^2 - i(LxLy - LyLx) = Lx^2 + Ly^2 - i[Lx, Ly] = Lx^2 + Ly^2 + \hbar Lz = \\ &= Lx^2 + Ly^2 + Lz^2 - Lz^2 + \hbar Lz = L^2 - Lz^2 + \hbar Lz \Rightarrow L^2 = L^+ L^- + Lz^2 - \hbar Lz \end{aligned}$$

Aplicando esse operador ao autovetor  $f_{\min}$ :

$$L^2 f_{\min} = L^+ L^- f_{\min} + Lz^2 f_{\min} - \hbar Lz f_{\min}. \text{ Como } (L^- f_{\min}) = 0,$$

$$L^2 f_{\min} = 0 + \hbar^2 \epsilon_2^2 f_{\min} - \hbar^2 \epsilon_2 f_{\min} = \hbar^2 \epsilon_2 (\epsilon_2 - 1) f_{\min}$$

Como o autovalor de  $L^2$  é sempre o mesmo:

$$a = \hbar^2 \epsilon_1 (\epsilon_1 + 1) = \hbar^2 \epsilon_2 (\epsilon_2 - 1) \Rightarrow \epsilon_1 (\epsilon_1 + 1) = \epsilon_2 (\epsilon_2 - 1) \Rightarrow \epsilon_2^2 - \epsilon_1^2 = \epsilon_1 + \epsilon_2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (\epsilon_2 - \epsilon_1)(\epsilon_1 + \epsilon_2) = \epsilon_1 + \epsilon_2 \Rightarrow \epsilon_2 = -\epsilon_1 \text{ ou } \epsilon_2 = 1 + \epsilon_1$$

A segunda opção é descartada porque  $\epsilon_1 > \epsilon_2$  (são respectivamente autovalores de  $f$  e  $f_{\min}$ ). Logo  $\epsilon_2 = -\epsilon_1$

O operador  $L^+$  aplicado um número inteiro de vezes a  $f_{\min}$  incrementa seu autovalor de  $-\hbar\epsilon_1$  até  $\hbar\epsilon_1$ .

$$N\hbar + (-\hbar\epsilon_1) = \hbar\epsilon_1 \Rightarrow \epsilon_1 = (N/2)$$

Portanto conclui-se que  $\epsilon_1$  é inteiro (se N for par) ou semi-inteiro (se N for ímpar).

Além disso, o autovalor de  $L^2 = \hbar^2 (N/2)((N/2)+1)$ .

Se N for par, a sequência de autovalores de  $L_z$  será na forma  $b\hbar$ , onde por exemplo para  $N = 6$ :

$$b = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$$

Haverá  $N+1$  autovalores de  $L_z$ , incluindo o zero.

Se N for ímpar, a sequência de autovalores de  $L_z$  será na forma  $b\hbar$ , onde por exemplo para  $N = 5$ :

$$b = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$$

Também haverá  $N+1$  autovalores de  $L_z$ , mas agora não incluindo o zero.

Se ficarmos só com o caso de N par, a solução se parece bastante com o que foi visto para a solução angular do hamiltoniano para o átomo de hidrogênio, onde para cada L, (número de autovalores de  $\theta$ ) havia  $2L+1$  valores possíveis de b (autovalores para  $\varphi$ ).

Na verdade, veremos que os autovetores de  $L^2$  e  $L_z$  vistos aqui, nada mais são que as funções  $\Omega(\theta, \varphi)$  obtidas anteriormente através do hamiltoniano. A conservação do momento angular é uma consequência da conservação de energia, e esse tipo de resultado não é tão inesperado. O que é surpreendente na abordagem pelo momento angular, é que os autovalores são obtidos sem a necessidade de obtenção dessas funções!

Para encontrar as funções autovetoras precisamos dos operadores  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$  em coordenadas esféricas. Sabemos que:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times (-i\hbar \text{grad})$$

O gradiente em coordenadas esféricas ([anexo 5](#)) é:

$$\text{grad} = (\partial/\partial r)\mathbf{e}_r + ((1/r^2)\partial/\partial\theta)\mathbf{e}_\theta + ((1/(r^2\text{sen}^2(\theta)))\partial/\partial\varphi)\mathbf{e}_\varphi$$

$$\mathbf{L} = -i\hbar [ ((\partial/\partial r)\mathbf{r} \times \mathbf{e}_r) + ((1/r^2)\partial/\partial\theta)\mathbf{r} \times \mathbf{e}_\theta + ((1/(r^2\text{sen}^2(\theta)))\partial/\partial\varphi)\mathbf{r} \times \mathbf{e}_\varphi ]$$

Em relação à base natural de coordenadas cartesianas,

$$\mathbf{r} = |r|\text{sen}(\theta)\cos(\varphi)\mathbf{i} + |r|\text{sen}(\theta)\text{sen}(\varphi)\mathbf{j} + |r|\cos(\theta)\mathbf{k}$$

$$\mathbf{e}_r = \partial \mathbf{P} / \partial r = \sin(\theta) \cos(\varphi) \mathbf{i} + \sin(\theta) \sin(\varphi) \mathbf{j} + \cos(\theta) \mathbf{k}$$

$$\mathbf{e}_\theta = \partial \mathbf{P} / \partial \theta = [r \cos(\theta) \cos(\varphi) \mathbf{i} + r \cos(\theta) \sin(\varphi) \mathbf{j} - r \sin(\theta) \mathbf{k}]$$

$$\mathbf{e}_\varphi = \partial \mathbf{P} / \partial \varphi = -r \sin(\theta) \sin(\varphi) \mathbf{i} + r \sin(\theta) \cos(\varphi) \mathbf{j}$$

Logo:

$$\mathbf{r} \times \mathbf{e}_r = 0,$$

$$\mathbf{r} \times \mathbf{e}_\theta = -r^2 \sin(\varphi) \mathbf{i} + r^2 \cos(\varphi) \mathbf{j}$$

$$\mathbf{r} \times \mathbf{e}_\varphi = (-r^2 \sin(\theta) \cos(\theta) \cos(\varphi) \mathbf{i} - r^2 \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\varphi) \mathbf{j} + r^2 \sin^2(\theta) \mathbf{k})$$

$$\mathbf{L} = -i\hbar [ ((1/r^2) \partial / \partial \theta) (-r^2 \sin(\varphi) \mathbf{i} + r^2 \cos(\varphi) \mathbf{j}) + ((1/(r^2 \sin^2(\theta))) \partial / \partial \varphi) (-r^2 \sin(\theta) \cos(\theta) \cos(\varphi) \mathbf{i} - r^2 \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\varphi) \mathbf{j} + r^2 \sin^2(\theta) \mathbf{k}) ] \Rightarrow$$

$$\mathbf{L} = -i\hbar [ (\partial / \partial \theta) (-\sin(\varphi) \mathbf{i} + \cos(\varphi) \mathbf{j}) + (\partial / \partial \varphi) (-\cot(\theta) \cos(\varphi) \mathbf{i} - \cot(\theta) \sin(\varphi) \mathbf{j} + \mathbf{k}) ] \Rightarrow$$

$$L_x = i\hbar [ (\partial / \partial \theta) \sin(\varphi) + (\partial / \partial \varphi) \cot(\theta) \cos(\varphi) ]$$

$$L_y = i\hbar [ (-\partial / \partial \theta) \cos(\varphi) + (\partial / \partial \varphi) \cot(\theta) \sin(\varphi) ]$$

$$L_z = -i\hbar (\partial / \partial \varphi)$$

Vamos usar agora o resultado da análise dos autovalores feita anteriormente, onde para um dado N, há uma função  $f$  que é um autovetor de  $L_z$ , com um autovalor  $(\hbar \epsilon_1)$ :

$$L_z f = -i\hbar (\partial f / \partial \varphi) = (\hbar \epsilon_1) f \Rightarrow f = g(\theta) \exp(i \epsilon_1 \varphi)$$

Agora vamos fazer o mesmo para  $L^2$ , o que exige antes o cálculo de  $L^+ L^- = (L_x + i L_y)(L_x - i L_y)$ .

$$L^+ = i\hbar [ (\partial / \partial \theta) \sin(\varphi) + (\partial / \partial \varphi) \cot(\theta) \cos(\varphi) ] + i\hbar [ (-\partial / \partial \theta) \cos(\varphi) + (\partial / \partial \varphi) \cot(\theta) \sin(\varphi) ] =$$

$$\hbar [ (\partial / \partial \theta) (i \sin(\varphi) + \cos(\varphi)) + (\partial / \partial \varphi) \cot(\theta) (i \cos(\varphi) - \sin(\varphi)) ] =$$

$$\hbar [ (\partial / \partial \theta) \exp(i\varphi) + i (\partial / \partial \varphi) \cot(\theta) \exp(i\varphi) ] = \hbar \exp(i\varphi) [ (\partial / \partial \theta) + i \cot(\theta) (\partial / \partial \varphi) ]$$

$$L^- = i\hbar [ (\partial / \partial \theta) \sin(\varphi) + (\partial / \partial \varphi) \cot(\theta) \cos(\varphi) ] - i\hbar [ (-\partial / \partial \theta) \cos(\varphi) + (\partial / \partial \varphi) \cot(\theta) \sin(\varphi) ] =$$

$$\hbar [ (\partial / \partial \theta) (i \sin(\varphi) - \cos(\varphi)) + (\partial / \partial \varphi) \cot(\theta) (i \cos(\varphi) + \sin(\varphi)) ] =$$

$$\hbar [ (-\partial / \partial \theta) \exp(-i\varphi) + i (\partial / \partial \varphi) \cot(\theta) \exp(-i\varphi) ] = -\hbar \exp(-i\varphi) [ (\partial / \partial \theta) - i \cot(\theta) (\partial / \partial \varphi) ]$$

$$L^2 f = [L^+ L^- + Lz^2 - \hbar Lz] f = \hbar^2 (N/2)((N/2)+1)f \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [(\hbar \exp(i\varphi)((\partial/\partial\theta) + i \operatorname{ctg}(\theta)(\partial/\partial\varphi)) - \hbar \exp(-i\varphi)((\partial/\partial\theta) - i \operatorname{ctg}(\theta)(\partial/\partial\varphi))) - \hbar^2(\partial^2 f/\partial\varphi^2) + i\hbar^2(\partial f/\partial\varphi)] = \hbar^2 (N/2)((N/2)+1)f$$

$$\text{Mas, } f = g(\theta)\exp(i\varepsilon_1\varphi)$$

$$\partial f/\partial\theta = \partial g/\partial\theta \exp(i\varepsilon_1\varphi)$$

$$\partial f/\partial\varphi = i\varepsilon_1 g(\theta)\exp(i\varepsilon_1\varphi), \text{ separando a equação acima em partes:}$$

$$\begin{aligned} (-\hbar \exp(-i\varphi)((\partial/\partial\theta) - i \operatorname{ctg}(\theta)(\partial/\partial\varphi))) &= (-\hbar \exp(-i\varphi)((\partial g/\partial\theta \exp(i(N/2)\varphi)) - i \operatorname{ctg}(\theta) \\ & (i(N/2)g(\theta)\exp(i(N/2)\varphi)))) = (-\hbar \exp(-i\varphi)\exp(i(N/2)\varphi)((\partial g/\partial\theta) - i \operatorname{ctg}(\theta)(i(N/2)g(\theta)))) = \\ &= (-\hbar \exp(i(N/2-1)\varphi)((\partial g/\partial\theta) + \operatorname{ctg}(\theta)((N/2)g(\theta)))) \end{aligned}$$

$$-\hbar^2(\partial^2 f/\partial\varphi^2) = \hbar^2 \varepsilon_1^2 g(\theta)\exp(i\varepsilon_1\varphi)$$

$$i\hbar^2(\partial f/\partial\varphi) = -\hbar^2 \varepsilon_1 g(\theta)\exp(i\varepsilon_1\varphi)$$

$$\hbar^2 (N/2)((N/2)+1)f = \hbar^2 (N/2)((N/2)+1)g(\theta)\exp(i(N/2)\varphi)$$

Aplicando o operador  $L^+$  à  $L^-$ :

$$\begin{aligned} (\hbar \exp(i\varphi)((\partial/\partial\theta) + i \operatorname{ctg}(\theta)(\partial/\partial\varphi))(-\hbar \exp(i(\varepsilon_1-1)\varphi)((\partial g/\partial\theta) + \operatorname{ctg}(\theta)(\varepsilon_1 g(\theta)))) &= \\ = -\hbar^2 \exp(i\varphi)[(\exp(i(\varepsilon_1-1)\varphi)((\partial^2 g/\partial\theta^2) + \varepsilon_1 \operatorname{ctg}(\theta)\partial g/\partial\theta - \varepsilon_1 g(\theta)/\operatorname{sen}^2(\theta)) + i \operatorname{ctg}(\theta)(i(\varepsilon_1-1) \\ & \exp(i(\varepsilon_1-1)\varphi)((\partial g/\partial\theta) + \operatorname{ctg}(\theta)(\varepsilon_1 g(\theta)))))] = \\ = -\hbar^2 \exp(i\varepsilon_1\varphi)[(\partial^2 g/\partial\theta^2) + \varepsilon_1 \operatorname{ctg}(\theta)\partial g/\partial\theta - \varepsilon_1 g(\theta)/\operatorname{sen}^2(\theta) - (\varepsilon_1-1)\operatorname{ctg}(\theta)(\partial g/\partial\theta) - (\varepsilon_1-1) \\ & \varepsilon_1 \operatorname{ctg}^2(\theta)g(\theta)] \end{aligned}$$

Juntando os pedaços, e dividindo por  $-\hbar^2 \exp(i(N/2)\varphi)$

$$(\partial^2 g/\partial\theta^2) + \varepsilon_1 \operatorname{ctg}(\theta)\partial g/\partial\theta - \varepsilon_1 g(\theta)/\operatorname{sen}^2(\theta) - (\varepsilon_1-1)\operatorname{ctg}(\theta)(\partial g/\partial\theta) - (\varepsilon_1-1)\varepsilon_1 \operatorname{ctg}^2(\theta)g(\theta) - \varepsilon_1^2 g(\theta) + \varepsilon_1 g(\theta) + (N/2)((N/2)+1)g(\theta) = 0$$

$$\Rightarrow \partial^2 g/\partial\theta^2 + (\varepsilon_1 \operatorname{ctg}(\theta) - (\varepsilon_1-1)\operatorname{ctg}(\theta))\partial g/\partial\theta + (-\varepsilon_1/\operatorname{sen}^2(\theta) - (\varepsilon_1-1)\varepsilon_1 \operatorname{ctg}^2(\theta) - \varepsilon_1^2 + \varepsilon_1 + (N/2)((N/2)+1))g(\theta) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \partial^2 g/\partial\theta^2 + \operatorname{ctg}(\theta)\partial g/\partial\theta + (-\varepsilon_1/\operatorname{sen}^2(\theta) - (\varepsilon_1-1)\varepsilon_1 \operatorname{ctg}^2(\theta) - (\varepsilon_1-1)\varepsilon_1 + (N/2)((N/2)+1))g(\theta) = 0 \Rightarrow$$

$$\partial^2 g / \partial \theta^2 + \text{ctg}(\theta) \partial g / \partial \theta + (-\epsilon_1 / \text{sen}^2(\theta) - (\epsilon_1 - 1) \epsilon_1 (1 + \text{ctg}^2(\theta)) + (N/2)((N/2) + 1)) g(\theta) = 0 \Rightarrow$$

$$\partial^2 g / \partial \theta^2 + \text{ctg}(\theta) \partial g / \partial \theta + (-\epsilon_1 / \text{sen}^2(\theta) - (\epsilon_1 - 1) \epsilon_1 / \text{sen}^2(\theta) + (N/2)((N/2) + 1)) g(\theta) = 0 \Rightarrow$$

$$\partial^2 g / \partial \theta^2 + \text{ctg}(\theta) \partial g / \partial \theta + (-\epsilon_1^2 / \text{sen}^2(\theta) + (N/2)((N/2) + 1)) g(\theta) = 0 \Rightarrow$$

Se compararmos com a solução da parte angular do hamiltoniano logo após a separação de variáveis:

$$(1/Y) \partial^2 Y / \partial \theta^2 + (1/(Z \text{sen}^2(\theta))) \partial^2 Z / \partial \varphi^2 + (\text{ctg}(\theta)/Y) \partial Y / \partial \theta = -C$$

E lembrando a conclusão de que constante  $C = L(L+1)$  e que na nova separação de variáveis  $Y$  e  $Z$  resultou em:

$$(1/Z) \partial^2 Z / \partial \varphi^2 = -b^2 \Rightarrow Z = \exp(ib\varphi)$$

Vemos que  $g$  faz o papel de  $Y$ , e  $\Omega = Y(\theta)Z(\varphi)$  agora é  $f = g(\theta)\exp(i\epsilon_1\varphi)$ .

As funções harmônicas esféricas são exatamente os autovetores do momento angular e os autovalores de  $L_z$  e  $L^2$  são os de  $Y$  e  $Z$  daquele hamiltoniano, multiplicados respectivamente por  $\hbar$  e  $\hbar^2$ . Tudo isso desde que  $N/2$  seja inteiro, ou seja  $N$  seja par! Uma novidade entretanto é que aqui os autovalores do momento angular podem ser inteiros ou semi-inteiros, em vez de apenas inteiros.

Para o momento angular orbital, vimos que  $L = 0$  e  $L = 1$  geravam funções satisfazendo a equação diferencial angular. Agora, com  $N = 1$  temos um  $L = 1/2$ , para o qual não existem essas funções.

A interpretação desses autovalores semi-inteiros é a existência de um momento angular intrínseco à partícula (no caso o elétron), nada tendo a ver com o momento angular orbital. Esse tipo de momento angular, chamado "spin" foi bastante usado nas páginas iniciais dessas notas para apresentar os conceitos fundamentais da física quântica.

Os elétrons tem spin  $1/2$ , o momento angular correspondente à  $N = 1$ . Portanto há 2 autovalores de  $S_z$ :  $-(1/2)\hbar$  e  $(1/2)\hbar$ . E o autovalor de  $L^2 = \hbar^2 (1/2)((1/2) + 1) = (3/4)\hbar^2$ .

A notação completa do spin identifica seu valor para o tipo de partícula e o semi-inteiro que identifica o autovalor para a partícula em questão.

$|s, b\rangle$ , o que no caso do elétron  $\Rightarrow |1/2, -1/2\rangle$  ou  $|1/2, 1/2\rangle$ .

Quando utilizamos o conceito de vetores de estado, a base para o operador  $\sigma_z$  era formada por  $|b\rangle$  e  $|c\rangle$ , o que corresponde aos estados acima respectivamente.

As relações de comutação entre os operadores:

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$$

$$[\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x$$

$$[\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y$$

são do mesmo tipo já deduzidas para o momento angular L, e no caso do Spin elas são:

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z$$

$$[S_y, S_z] = i\hbar S_x$$

$$[S_z, S_x] = i\hbar S_y$$

## Bosons e Fermions

Suponhamos 2 partículas de massa = m num poço infinito de potencial. Uma suposição adicional é que elas não interajam entre si.

Foi já [demonstrado](#) que para uma partícula, a solução é:

$$\psi_n(x) = (2/a)^{(1/2)} \text{sen}(n\pi x/a) \text{ com energia } E = n^2 \hbar^2 \pi^2 / (2m a^2)$$

Se as 2 partículas fossem distinguíveis, a função de onda composta seria simplesmente o produto (esse conceito foi introduzido para o [estado produto](#) para spins), e o critério de normalização ( $A = (2^n/a^n)^{(1/2)}$  com  $n = 2$  nesse exemplo) ([ver anexo 9](#)):

$$\Psi_{n_1 n_2}(x_1, x_2) = \psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2) = (2/a) \text{sen}(n_1 \pi x_1/a) \text{sen}(n_2 \pi x_2/a)$$

Substituindo na equação de Schroedinger para 2 partículas:

$$-\hbar^2/(2m)(d^2\Psi/dx_1^2 + d^2\Psi/dx_2^2) = E\Psi$$

$$-\hbar^2/(2m)(2/a)(-n_1^2\pi^2/a^2 - n_2^2\pi^2/a^2)\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) = E(2/a)\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a)$$

$$E = \hbar^2\pi^2/(2ma^2)(n_1^2 + n_2^2)$$

No entanto, uma característica de partículas elementares é que não tem sentido pensar que elas descrevem trajetórias no espaço, de modo que seu movimento possa ser acompanhado. Qualquer experimento de detecção é descontínuo, e quando se encontra uma partícula numa posição, não há como afirmar que foi a partícula A ou a B. Em outras palavras, as partículas são indistinguíveis, e a função de onda composta deve refletir isso. Há 2 possibilidades:

*Função simétrica:*

$$\Psi_{n_1 n_2}(x_1, x_2) = \psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2) + \psi_{n_2}(x_1)\psi_{n_1}(x_2) =$$

$$(2^{(1/2)}/a)[\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) + \text{sen}(n_2\pi x_1/a)\text{sen}(n_1\pi x_2/a)]. \text{ (A raiz de 2 é por conta da normalização [ver anexo 9](#)).$$

Substituindo na equação de Schroedinger para 2 partículas:

$$-\hbar^2/(2m)(2^{(1/2)}/a)[(-n_1^2\pi^2/a^2 - n_2^2\pi^2/a^2)\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) + (-n_2^2\pi^2/a^2 - n_1^2\pi^2/a^2)\text{sen}(n_2\pi x_1/a)\text{sen}(n_1\pi x_2/a)] = E(2^{(1/2)}/a)[\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) + \text{sen}(n_2\pi x_1/a)\text{sen}(n_1\pi x_2/a)]$$

$$-\hbar^2/(2m)(2^{(1/2)}/a)(-n_1^2\pi^2/a^2 - n_2^2\pi^2/a^2)[\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) + \text{sen}(n_2\pi x_1/a)\text{sen}(n_1\pi x_2/a)] = E(2^{(1/2)}/a)[\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) + \text{sen}(n_2\pi x_1/a)\text{sen}(n_1\pi x_2/a)]$$

$$E = \hbar^2\pi^2/(2ma^2)(n_1^2 + n_2^2)$$



Para o estado fundamental:

$$\begin{aligned}\psi_{11}(x_1, x_2) &= \psi_1(x_1)\psi_1(x_2) + \psi_1(x_1)\psi_1(x_2) = \\ &(2^{(1/2)}/a)[\text{sen}(\pi x_1/a)\text{sen}(\pi x_2/a) + \text{sen}(\pi x_1/a)\text{sen}(\pi x_2/a)]\end{aligned}$$

$$E = \hbar^2\pi^2/(2ma^2)(1^2 + 1^2) = \hbar^2\pi^2/(ma^2)$$

Para primeiro estado excitado:

$$\begin{aligned}\psi_{12}(x_1, x_2) &= \psi_{21}(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_2(x_1)\psi_1(x_2) = \\ &(2^{(1/2)}/a)[\text{sen}(\pi x_1/a)\text{sen}(2\pi x_2/a) + \text{sen}(2\pi x_1/a)\text{sen}(\pi x_2/a)]\end{aligned}$$

$$E = \hbar^2\pi^2/(2ma^2)(1^2 + 2^2) = 5\hbar^2\pi^2/(2ma^2)$$

Note-se que só há 1 primeiro estado excitado, porque  $\psi_{12}(x_1, x_2) = \psi_{21}(x_1, x_2)$ .

*Função anti-simétrica:*

$$\begin{aligned}\psi_{n_1n_2}(x_1, x_2) &= \psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2) - \psi_{n_2}(x_1)\psi_{n_1}(x_2) = \\ &(2^{(1/2)}/a)[\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) - \text{sen}(n_2\pi x_1/a)\text{sen}(n_1\pi x_2/a)]\end{aligned}$$

Substituindo na equação de Schroedinger para 2 partículas:

$$-\hbar^2/(2m)(2^{(1/2)}/a)[(-n_1^2\pi^2/a^2 - n_2^2\pi^2/a^2)\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) - (-n_2^2\pi^2/a^2 - n_1^2\pi^2/a^2)\text{sen}(n_2\pi x_1/a)\text{sen}(n_1\pi x_2/a)] = E(2^{(1/2)}/a)[\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) - \text{sen}(n_2\pi x_1/a)\text{sen}(n_1\pi x_2/a)]$$

$$-\hbar^2/(2m)(2^{(1/2)}/a)(-n_1^2\pi^2/a^2 - n_2^2\pi^2/a^2)[\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) - \text{sen}(n_2\pi x_1/a)\text{sen}(n_1\pi x_2/a)] = E(2^{(1/2)}/a)[\text{sen}(n_1\pi x_1/a)\text{sen}(n_2\pi x_2/a) - \text{sen}(n_2\pi x_1/a)\text{sen}(n_1\pi x_2/a)]$$

$$E = \hbar^2\pi^2/(2ma^2)(n_1^2 + n_2^2)$$

Testando o mesmo estado fundamental do caso anterior:

$$\psi_{11}(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_1(x_2) - \psi_1(x_1)\psi_1(x_2) = 0$$

Portanto  $\psi_{11}(x_1, x_2)$  não é o estado fundamental!

Testando o primeiro estado excitado do caso anterior:

$$\begin{aligned}\psi_{12}(x_1, x_2) &= -\psi_{21}(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2) = \\ &(2^{(1/2)}/a)[\text{sen}(\pi x_1/a)\text{sen}(2\pi x_2/a) - \text{sen}(2\pi x_1/a)\text{sen}(\pi x_2/a)]\end{aligned}$$

$$E = \hbar^2\pi^2/(2ma^2)(1^2 + 2^2) = 5\hbar^2\pi^2/(2ma^2)$$

O exemplo ilustra a diferença entre partículas chamadas Bósons (caso da função simétrica e Férmions (caso da função anti-simétrica). 2 bósons podem estar no mesmo estado quântico, e assim ocupar o estado fundamental. Isso não ocorre com os férmions, pois a função de onda se anula nesse caso.

Suponhamos agora 3 partículas idênticas de massa  $m$ , mas com a restrição de que a energia do sistema combinado seja um valor definido. Como o cálculo para a energia é:  $E = \hbar^2\pi^2/(2ma^2)(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$ , vamos exigir que:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 243.$$

Se analisarmos a soma de quadrados perfeitos menores que 243 (4,9,16,25,36,49,64,81,100,121,144,169,196 e 225), só há 3 possibilidades:

$$81 + 81 + 81 = 243 \quad 9 + 9 + 225 = 243 \quad 25 + 49 + 169 = 243$$

Na primeira configuração, apenas um estado:  $n_1 = n_2 = n_3 = 9$

Na segunda configuração há 3 estados:  $n_1 = n_2 = 3$  e  $n_3 = 15$ ;  $n_1 = 3$ ,  $n_2 = 15$ ,  $n_3 = 3$ ; e  $n_1 = 15$  e  $n_2 = n_3 = 3$

Na terceira configuração há 6 estados:  $n_1 = 5$ ,  $n_2 = 7$ ,  $n_3 = 13$ ;  $n_1 = 5$ ,  $n_2 = 13$ ,  $n_3 = 7$ ;  $n_1 = 7$ ,  $n_2 = 5$ ,  $n_3 = 13$ ;  $n_1 = 7$ ,  $n_2 = 13$ ,  $n_3 = 5$ ;  $n_1 = 13$ ,  $n_2 = 5$ ,  $n_3 = 7$ ;  $n_1 = 13$ ,  $n_2 = 7$ ,  $n_3 = 5$

Vamos analisar agora o caso da função simétrica (as 3 partículas serem bóson) e anti-simétrica (as 3 partículas serem férmion). Como todas essas configurações tem a mesma energia, não há nenhuma preferência energética por uma delas. A configuração mais provável entretanto será a terceira por razões estatísticas, já que há um maior número de estados possíveis para atingí-la.

*Bósons:*

Inicialmente no caso de  $n_1 = n_2 = n_3 = 9$ :

A normalização exige que  $A = (2^n/(p!a^n))^{(1/2)}$  ([ver anexo 9](#)) Para  $n = 3$  e  $p = 1$

$$\Psi_{(9)(9)(9)}(x_1, x_2, x_3) = \psi_9(x_1)\psi_9(x_2)\psi_9(x_3) = (2/a)^{(3/2)}[\text{sen}(9\pi x_1/a)\text{sen}(9\pi x_2/a)\text{sen}(9\pi x_3/a)]$$

Para  $n_1 = n_2 = 3$  e  $n_3 = 15$  e demais permutações: ( $n = 3$  e  $p = 3$  para a normalização)

$$\begin{aligned} \Psi_{(3)(3)(15)}(x_1, x_2, x_3) &= \psi_3(x_1)\psi_3(x_2)\psi_{15}(x_3) + \psi_3(x_1)\psi_{15}(x_2)\psi_3(x_3) + \psi_{15}(x_1)\psi_3(x_2)\psi_3(x_3) = \\ &= (8/(3a^3))^{(1/2)}[\text{sen}(3\pi x_1/a)\text{sen}(3\pi x_2/a)\text{sen}(15\pi x_3/a) + \text{sen}(3\pi x_1/a)\text{sen}(15\pi x_2/a)\text{sen}(3\pi x_3/a) \\ &+ \text{sen}(15\pi x_1/a)\text{sen}(3\pi x_2/a)\text{sen}(3\pi x_3/a)] \end{aligned}$$

Para  $n_1 = 5$ ,  $n_2 = 7$  e  $n_3 = 13$  e demais permutações: ( $n = 3$  e  $p = 6$  para a normalização)

$$\begin{aligned} \Psi_{(5)(7)(13)}(x_1, x_2, x_3) &= \Psi_5(x_1)\Psi_7(x_2)\Psi_{13}(x_3) + \Psi_5(x_1)\Psi_{13}(x_2)\Psi_7(x_3) + \Psi_7(x_1)\Psi_5(x_2)\Psi_{13}(x_3) + \\ &\Psi_7(x_1)\Psi_{13}(x_2)\Psi_5(x_3) + \Psi_{13}(x_1)\Psi_5(x_2)\Psi_7(x_3) + \Psi_{13}(x_1)\Psi_7(x_2)\Psi_5(x_3) = \\ &= (4/(3a^3))^{(1/2)} [\text{sen}(5\pi x_1/a)\text{sen}(7\pi x_2/a)\text{sen}(13\pi x_3/a) + \text{sen}(5\pi x_1/a)\text{sen}(13\pi x_2/a)\text{sen}(7\pi x_3/a) \\ &+ \text{sen}(7\pi x_1/a)\text{sen}(5\pi x_2/a)\text{sen}(13\pi x_3/a) + \text{sen}(7\pi x_1/a)\text{sen}(13\pi x_2/a)\text{sen}(5\pi x_3/a) + \\ &\text{sen}(13\pi x_1/a)\text{sen}(5\pi x_2/a)\text{sen}(7\pi x_3/a) + \text{sen}(13\pi x_1/a)\text{sen}(7\pi x_2/a)\text{sen}(5\pi x_3/a)] \end{aligned}$$

*Fermions:*

Apenas a terceira configuração é possível porque fermions não podem estar no mesmo estado quântico, o que ocorre na primeira e segunda configuração. Para determinar a função composta usaremos o método do determinante de Slater:

$$\Psi_5(x_1) \quad \Psi_7(x_1) \quad \Psi_{13}(x_1)$$

$$\Psi_5(x_2) \quad \Psi_7(x_2) \quad \Psi_{13}(x_2)$$

$$\Psi_5(x_3) \quad \Psi_7(x_3) \quad \Psi_{13}(x_3)$$

(n = 3 e p = 6 para a normalização)

$$\begin{aligned} \Psi_{(5)(7)(13)}(x_1, x_2, x_3) &= \Psi_5(x_1)\Psi_7(x_2)\Psi_{13}(x_3) + \Psi_7(x_1)\Psi_{13}(x_2)\Psi_5(x_3) + \Psi_{13}(x_1)\Psi_5(x_2)\Psi_7(x_3) - \\ &\Psi_{13}(x_1)\Psi_7(x_2)\Psi_5(x_3) - \Psi_7(x_1)\Psi_5(x_2)\Psi_{13}(x_3) - \Psi_5(x_1)\Psi_{13}(x_2)\Psi_7(x_3) = \\ &= (4/(3a^3))^{(1/2)} [\text{sen}(5\pi x_1/a)\text{sen}(7\pi x_2/a)\text{sen}(13\pi x_3/a) + \text{sen}(7\pi x_1/a)\text{sen}(13\pi x_2/a)\text{sen}(5\pi x_3/a) \\ &+ \text{sen}(13\pi x_1/a)\text{sen}(5\pi x_2/a)\text{sen}(7\pi x_3/a) - \text{sen}(13\pi x_1/a)\text{sen}(7\pi x_2/a)\text{sen}(5\pi x_3/a) - \\ &\text{sen}(7\pi x_1/a)\text{sen}(5\pi x_2/a)\text{sen}(13\pi x_3/a) - \text{sen}(5\pi x_1/a)\text{sen}(13\pi x_2/a)\text{sen}(7\pi x_3/a)] \end{aligned}$$

Note-se que a função é antisimétrica pois se trocarmos qualquer  $x_i$  por  $x_j$ , haverá uma troca de linhas no determinante => troca de sinal.

Vamos analisar agora o caso geral em que há vários níveis de energia  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ , cada um deles com diferentes números de estados quânticos  $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n$  (chamados estados degenerados, porque são diferentes embora com a mesma energia. Quando  $Q_k = 1$  o estado não é dito degenerado). Se distribuirmos N partículas pelos níveis de energia, colocando  $N_1$  em  $E_1$ ,  $N_2$  em  $E_2$  e assim sucessivamente, teremos como resultado uma energia total E. Queremos saber, para uma determinada escolha de  $N_1, N_2, \dots, N_n$ , quantas possibilidades distintas de ocupação existem.

Para o caso clássico as partículas são todas distinguíveis. Assim, do total de N partículas existem  $C_N^{N_1}$  modos de formar o grupo de  $N_1$  partículas no nível de energia

$E_1$ . Mas em  $E_1$  há  $Q_1$  estados quânticos. E para cada partícula há  $Q_1$  possibilidades de alocação. Portanto, o número de possibilidades para o grupo de  $N_1$  partículas em  $E_1$ :

$$P_{N_1} = Q_1^{N_1} N! / [(N - N_1)! N_1!]$$

O mesmo raciocínio vale para  $N_2$ , exceto que agora só existem  $N - N_1$  partículas totais disponíveis em vez de  $N$ :

$$P_{N_2} = Q_2^{N_2} (N - N_1)! / [(N - N_1 - N_2)! N_2!]$$

O número total de possibilidades para o caso clássico é o produtório:

$$P_c = P_{N_1} P_{N_2} \dots P_{N_n} = Q_1^{N_1} N! / [(N - N_1)! N_1!] Q_2^{N_2} (N - N_1)! / [(N - N_1 - N_2)! N_2!] \dots Q_n^{N_n} (N - N_1 - \dots - N_{n-1})! / [(N - N_1 - \dots - N_n)! N_n!]$$

Fazendo a simplificação de numeradores e denominadores:

$$P_c = N! / (N - N_1 - \dots - N_n)! \prod_1^n Q_k^{N_k} / N_k! = N! / 0! \prod_1^n Q_k^{N_k} / N_k! = N! \prod_1^n Q_k^{N_k} / N_k!$$

*Para o caso de férmions*, a solução é fácil, porque eles não podem ocupar o mesmo estado. Assim, se  $N$  por coincidência for igual à soma de todos os estados ( $Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_n$ ), só há uma possibilidade: cada um em seu estado, o que resultará numa energia  $E$  definida. Mas se  $N$  for menor, haverá sempre alguma(s) energia(s)  $E_k$  para a qual alguns estados estarão desocupados.

Dividindo  $N$  na partição  $N_1$  em  $E_1$ ,  $N_2$  em  $E_2$ , etc, de forma que  $N_k \leq Q_k$ , haverá  $C_{Q_k}^{N_k}$  modos de ocupação para o  $k$ -ésimo estado. O número total de possibilidades para férmions será o produto dessas combinações:

$$P_f = \prod_1^n C_{Q_k}^{N_k} = \prod_1^n (Q_k! / [(Q_k - N_k)! N_k!])$$

*Para o caso dos bósons*, existe a complicação de que, para um determinado nível de energia  $E_k$ , as  $N_k$  partículas podem se agrupar todas num mesmo estado, ou se distribuir de qualquer forma pelos diversos estados do mesmo nível de energia.

Um método de cálculo é considerar a princípio que todas as partículas são distinguíveis, e que as fronteiras (móveis) entre estados também são partículas, igualmente distinguíveis. Abaixo está um exemplo, com 8 partículas em 3 estados. As partículas são identificadas como P1, P2, ..., P8. Os estados são Q1, Q2 e Q3 e as fronteiras entre eles são identificadas como F1 e F2. São necessárias apenas 2 fronteiras para delimitar 3 estados.

P1    P2    F1    P3    P4    P5    F2    P6    P7    P8

Há 2 partículas no estado Q1, 3 partículas no estado Q2, e 3 partículas no estado Q3. Uma outra possibilidade é:

P7 P2 P4 P3 F1 P5 P1 P6 F2 P8

Agora há 4 no estado Q1, 3 no estado Q2 e 1 no estado Q3.

Somando “partículas” fronteiras e partículas propriamente ditas há  $N_p + (Q - 1)$  elementos, sendo cada um deles identificado. O primeiro elemento pode ser qualquer um dos  $N_p + (Q - 1)$ , restando  $[N_p + (Q - 1) - 1]$  elementos a serem escolhidos para a segunda posição, e assim por diante. No total teremos  $[N_p + Q - 1]!$  configurações.

Voltando agora à realidade de que as partículas são bósons, para cada posição das fronteiras (por exemplo F1 na terceira posição e F2 na sétima posição) tanto faz o nome das 2 partículas do grupo 1, das 3 do grupo 2 e das 3 do grupo 3. Todas as permutações das partículas  $P_k$  para o primeiro exemplo acima representam a mesma configuração, já que bósons são indistinguíveis. Portanto devemos corrigir nossa fórmula para:  $[N_p + Q - 1]! / N_p!$

Mas além disso, a identificação dada às partículas fronteira também são arbitrárias. No mesmo exemplo, se F1 for trocado por F2 temos a mesma configuração. Portanto devemos também dividir pela permutação das partículas fronteira:

$$(N_p + Q - 1)! / [N_p!(Q - 1)!]$$

O número total de configurações para uma partição  $N_1, N_2, \dots, N_n$  pelos níveis de energia  $E_1, E_2, \dots, E_n$  para bósons é então:

$$P_b = \prod_1^n [N_k + Q_k - 1]! / N_k! / (Q_k - 1)!$$

Para cada caso (clássico, férmions e bósons), a configuração mais provável em uma determinada energia  $E$  será aquela partição  $N_1, N_2, \dots, N_n$  pelos níveis de energia  $E_1, E_2, \dots, E_n$  que comporte um maior número de possibilidades  $P$ . Com as exigências de:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$$

$$E = N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots + N_n E_n$$

Esse é um problema de maximização de uma função de várias variáveis sob restrições de domínio, que pode ser resolvido pelo método dos multiplicadores de Lagrange ([ver anexo 10](#))

Vamos começar analisando o *caso clássico*:

$$P_c = N! \prod_1^n Q_k^{N_k} / N_k!$$

É mais fácil trabalhar com logaritmos num produto, por transformá-lo num somatório. E qualquer que sejam os valores de  $N_1, N_2, \dots, N_n$  que maximizem a função  $P_c$ , esses mesmos valores maximizam a função  $F = \ln(P_c)$ , já que  $F$  é monótona, ou seja: se  $P_c(N_1', N_2', \dots, N_n') > P_c(N_1, N_2, \dots, N_n) \Rightarrow F(N_1', N_2', \dots, N_n') > F(N_1, N_2, \dots, N_n)$

$$F = \ln(N!) + \ln(Q_1^{N_1}/N_1!) + \ln(Q_2^{N_2}/N_2!) + \dots + \ln(Q_n^{N_n}/N_n!) \Rightarrow$$

$$F = \ln(N!) + N_1 \ln(Q_1) - \ln(N_1!) + N_2 \ln(Q_2) - \ln(N_2!) + \dots + N_n \ln(Q_n) - \ln(N_n!)$$

Vamos considerar que os  $N_i$ 's são grandes o bastante para serem adequadamente aproximados pela fórmula de Stirling:

$$\ln(X!) = X \ln(X) - X$$

$$\begin{aligned} F &= N \ln(N) - N + N_1 \ln(Q_1) - [N_1 \ln(N_1) - N_1] + N_2 \ln(Q_2) - [N_2 \ln(N_2) - N_2] + \dots + N_n \ln(Q_n) - [N_n \ln(N_n) - N_n] \\ &= N \ln(N) - N_1 \ln(N_1) - N_2 \ln(N_2) - \dots - N_n \ln(N_n) + N_1 \ln(Q_1) + N_2 \ln(Q_2) + \dots + N_n \ln(Q_n) - N + N_1 + N_2 + \dots + N_n \\ &= N \ln(N) + N_1 [\ln(Q_1) - \ln(N_1)] + N_2 [\ln(Q_2) - \ln(N_2)] + \dots + N_n [\ln(Q_n) - \ln(N_n)] - N + N_1 + N_2 + \dots + N_n \end{aligned}$$

O método dos multiplicadores de Lagrange consiste em igualar o gradiente dessa função à uma combinação linear dos gradientes das funções de restrição de domínio, que são:

$$g_1 = N - (N_1 + N_2 + \dots + N_n)$$

$$g_2 = E - (N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots + N_n E_n)$$

Logo:

$\partial F / \partial N_k = -\lambda_1 \partial g_1 / \partial N_k - \lambda_2 \partial g_2 / \partial N_k$  (o sinal negativo é arbitrário e se relaciona à interpretação dos  $\lambda$ 's que veremos adiante.)

$$\Rightarrow \ln(Q_k) - \ln(N_k) - 1 + 1 = \lambda_1 + \lambda_2 E_k \Rightarrow \ln(N_k) = \ln(Q_k) - \lambda_1 - \lambda_2 E_k \Rightarrow$$

$$N_k = Q_k / \exp[(\lambda_1 + \lambda_2 E_k)]$$

Para o caso dos férmions:

$$P_f = \prod_1^n C_{Q_k}^{N_k} = \prod_1^n (Q_k! / [(Q_k - N_k)! N_k!])$$

$$F = \ln(Q_1!) - \ln((Q_1 - N_1)!) - \ln(N_1!) + \ln(Q_2!) - \ln((Q_2 - N_2)!) - \ln(N_2!) + \dots + \ln(Q_n!) - \ln((Q_n - N_n)!) - \ln(N_n!)$$

Usando a aproximação de Stirling também para  $Q_k - N_k$ , considerando que  $Q_k \gg N_k$ :

$$F = \ln(Q_1!) + \ln(Q_2!) + \dots + \ln(Q_n!) - [(Q_1 - N_1)\ln(Q_1 - N_1) - (Q_1 - N_1)] - [(Q_2 - N_2)\ln(Q_2 - N_2) - (Q_2 - N_2)] - \dots - [(Q_n - N_n)\ln(Q_n - N_n) - (Q_n - N_n)] - N_1\ln(N_1) + N_1 - N_2\ln(N_2) + N_2 - \dots - N_n\ln(N_n) + N_n$$

$$\partial F / \partial N_k = -\lambda_1 \partial g_1 / \partial N_k - \lambda_2 \partial g_2 / \partial N_k \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln(Q_k - N_k) + 1 - 1 - \ln(N_k) - 1 + 1 = \lambda_1 + \lambda_2 E_k \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Q_k - N_k = N_k \exp[\lambda_1 + \lambda_2 E_k] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N_k = Q_k / (1 + \exp[\lambda_1 + \lambda_2 E_k])$$

Para o caso dos bósons:

$$P_b = \prod_1^n [N_k + Q_k - 1]! / N_k! / (Q_k - 1)!$$

$$F = \ln([N_1 + Q_1 - 1]!) - \ln(N_1!) - \ln((Q_1 - 1)!) + \ln([N_2 + Q_2 - 1]!) - \ln(N_2!) - \ln((Q_2 - 1)!) + \dots + \ln([N_n + Q_n - 1]!) - \ln(N_n!) - \ln((Q_n - 1)!) \Rightarrow$$

Usando a aproximação de Stirling:

$$[N_1 + Q_1 - 1] \ln([N_1 + Q_1 - 1]) - [N_1 + Q_1 - 1] - N_1 \ln(N_1) + N_1 - \ln((Q_1 - 1)!) + [N_2 + Q_2 - 1] \ln([N_2 + Q_2 - 1]) - [N_2 + Q_2 - 1] - N_2 \ln(N_2) + N_2 - \ln((Q_2 - 1)!) + \dots + [N_n + Q_n - 1] \ln([N_n + Q_n - 1]) - [N_n + Q_n - 1] - N_n \ln(N_n) + N_n - \ln((Q_n - 1)!) \Rightarrow$$

$$\partial F / \partial N_k = -\lambda_1 \partial g_1 / \partial N_k - \lambda_2 \partial g_2 / \partial N_k \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln([N_k + Q_k - 1]) + 1 - 1 - \ln(N_k) - 1 + 1 = \lambda_1 + \lambda_2 E_k \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln(N_k) = \ln([N_k + Q_k - 1]) - \lambda_1 - \lambda_2 E_k \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N_k = [N_k + Q_k - 1] / \exp(\lambda_1 + \lambda_2 E_k) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N_k [1 - 1 / \exp(\lambda_1 + \lambda_2 E_k)] = (Q_k - 1) / \exp(\lambda_1 + \lambda_2 E_k) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N_k = (Q_k - 1) / \exp(\lambda_1 + \lambda_2 E_k) / [1 - 1 / \exp(\lambda_1 + \lambda_2 E_k)] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N_k = (Q_k - 1) / [\exp(\lambda_1 + \lambda_2 E_k) - 1]$$

Para cada caso temos n equações mas n+2 incógnitas, pois além dos n  $N_k$  também há os parâmetros  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ .

Seguindo o método dos multiplicadores de Lagrange, temos que usar as relações de restrição de domínio:

$$g_1 = N - (N_1 + N_2 + \dots + N_n) = 0$$

$$g_2 = E - (N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots + N_n E_n) = 0$$

E além disso temos que saber as energias  $E_k$  e os números de estados por  $E_k$  (as degenerações). Tudo isso depende do tipo de potencial. Vamos usar o caso do modelo de poço infinito de 3 dimensões ([ver anexo 11](#)).

Como o número de elétrons livres e de estados é enorme, faremos uma aproximação das variáveis discretas por variáveis contínuas. Assim cada  $E_k$  é aproximado por uma vizinhança infinitesimal de um dado valor de energia. Pela simetria do modelo em questão, essa vizinhança é uma casca esférica no espaço recíproco:

$$dE_k = [\hbar^2 V / (2m\pi^2) k^4] dk$$

Como a energia dessa casca é:  $E_k = \hbar^2 |\mathbf{k}|^2 / (2m)$ , o valor de  $dE_k$  pode ser considerado o produto dessa energia pelo número máximo de elétrons da casca. E como há 2 elétrons por estado:

$$dE_k = E_k [V / (2\pi^2) k^2] dk$$

O número de estados quânticos da casca, que nas fórmulas anteriores foi representado por  $Q_k$  é então:

$$Q_k = [V / (2\pi^2) k^2] dk$$

A primeira restrição:  $g_1 = N - (N_1 + N_2 + \dots + N_n) = 0 \Rightarrow N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$  pode ser então aproximada por uma integral, onde cada  $N_k$  do somatório é o número de partículas presentes na casca:

Para o *caso clássico*:

$$N_k = Q_k \exp[-(\lambda_1 + \lambda_2 E_k)], \text{ portanto:}$$

$$N = V / (2\pi^2) \int_0^\infty k^2 \exp[-(\lambda_1 + \lambda_2 E_k)] dk, \text{ e como } E_k = \hbar^2 |\mathbf{k}|^2 / (2m) \Rightarrow$$

$$N = V / (2\pi^2) \exp(-\lambda_1) \int_0^\infty k^2 \exp[-(\lambda_2 \hbar^2 k^2 / (2m))] dk$$

Resolvendo a integral, ([ver anexo 12](#))

$$\Rightarrow N = V / \pi^2 \exp(-\lambda_1) [(\pi(m / (2\hbar^2 \lambda_2)))^3]^{(1/2)} = V \exp(-\lambda_1) [m / (2\pi \hbar^2 \lambda_2)]^{(3/2)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \exp(-\lambda_1) = (N/V) [(2\pi \hbar^2 \lambda_2) / m]^{(3/2)}$$



Já temos uma expressão para  $\lambda_1$ , mas em relação à  $\lambda_2$ .

Agora, aplicando a segunda restrição:

$$g_2 = E - (N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots + N_n E_n) = 0 \Rightarrow E = N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots + N_n E_n$$

$$E = \int_0^\infty Q_k \exp[-(\lambda_1 + \lambda_2 E_k)] E_k dk = V/(2\pi^2) \int_0^\infty k^2 E_k \exp[-(\lambda_1 + \lambda_2 E_k)] dk \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E = V/(2\pi^2) \exp(-\lambda_1) \hbar^2/(2m) \int_0^\infty k^4 \exp[-\lambda_2 \hbar^2 k^2/(2m)] dk$$

Substituindo o valor de  $\exp(-\lambda_1)$ :

$$\Rightarrow E = V/(2\pi^2) (N/V) [(2\pi \hbar^2 \lambda_2)/m]^{(3/2)} \hbar^2/(2m) \int_0^\infty k^4 \exp[-\lambda_2 \hbar^2 k^2/(2m)] dk$$

O valor da integral é ([ver anexo 12](#)):

$$(4-1)(4-3)/(\lambda_2 \hbar^2/(m))^{(4/2)} (1/2) (\pi/(\lambda_2 \hbar^2/(2m)))^{(1/2)} = (3/2) (m/\lambda_2 \hbar^2)^2 (2m\pi/(\lambda_2 \hbar^2))^{(1/2)} =$$

$$= 3/2^{(1/2)} \pi^{(1/2)} (m/\lambda_2 \hbar^2)^{(5/2)}$$

$$\text{Logo } E = V/(2\pi^2) (N/V) [(2\pi \hbar^2 \lambda_2)/m]^{(3/2)} \hbar^2/(2m) 3/2^{(1/2)} \pi^{(1/2)} (m/\lambda_2 \hbar^2)^{(5/2)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E = (3/2) N/\lambda_2$$

Esta expressão para a energia cinética do gás de elétrons, se for associada à expressão clássica para a energia de um átomo à temperatura T:

$$E/N = 3/2 k_b T, \text{ onde } k_b \text{ é a constante de Boltzmann,}$$

$$\text{sugere que } \lambda_2 = 1/(k_b T)$$

Não está claro porque isso deveria valer também para bósons e férmions já que toda essa dedução (do livro do Griffiths) foi para partículas distinguíveis, mas essa relação entre  $\lambda_2$  e a temperatura parece ser geral.

$$\text{Define-se como potencial químico a grandeza: } \mu(T) = -\lambda_1 k_b T$$

A partir dessas referenciais macroscópicas, as equações para o número mais provável de partículas em um dado estado com energia  $E_k$  são

$$\text{Clássico: } N_k = Q_k \exp[-(\lambda_1 + \lambda_2 E_k)] \Rightarrow N_k = 1 / \exp((E_k - \mu)/k_b T)$$

$$\text{Férmions: } N_k = Q_k / (1 + \exp[\lambda_1 + \lambda_2 E_k]) \Rightarrow N_k = 1 / [1 + \exp((E_k - \mu)/k_b T)]$$

$$\text{Bósons: } N_k = (Q_k - 1) / [\exp(\lambda_1 + \lambda_2 E_k) - 1] \Rightarrow N_k = 1 / [\exp((E_k - \mu)/k_b T) - 1] \text{ (considera-se que o número de estados } Q_k \gg 1).$$

No modelo dos férmions, para  $T \rightarrow 0$  as conclusões são: se  $E_k > \mu$ , a exponencial tende a  $+\infty$ , e  $N_Q \rightarrow 0$ . Já se  $E_k < \mu$  a exponencial tende a  $-\infty$ , e  $N_Q \rightarrow 1$ . Ou seja, todos os estados quânticos estarão ocupados para energias menores que o potencial químico, e todos estarão vazios para energias maiores. O potencial químico no zero absoluto nada mais é que a energia de Fermi!

Isso não deveria surpreender, já que  $\lambda_1$  é um parâmetro associado apenas ao fato do somatório dos números de partículas em cada nível de energia ser definido ( $=N$ ), e de que próximo ao zero absoluto, os estados são ocupados em sequência a partir do valor mais baixo, até chegar à superfície de Fermi.

## Estudo de Perturbações

Os exemplos de Hamiltoniano tratados até aqui resultaram em equações diferenciais que puderam ser resolvidas de forma exata. Há muitos casos em que os Hamiltonianos estão próximos de uma solução exata, mas são um pouco diferentes. A perturbação em relação ao modelo de solução conhecida não é grande, de modo que podemos escrever:

$$H = H_0 + \lambda H', \text{ onde } H' \text{ é a perturbação.}$$

Vamos considerar que uma das soluções estacionárias de  $H$  é uma série de potências em  $\lambda$  da forma:

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^1\rangle + \lambda^2|\psi_n^2\rangle + \lambda^3|\psi_n^3\rangle + \dots + \lambda^n|\psi_n^n\rangle$$

Obs: os expoentes nos  $|\psi_n\rangle$  não são potências, apenas identificadores, sendo  $|\psi_n^0\rangle$  a solução estacionária para  $H_0$ .

O Hamiltoniano aplicado à função  $|\psi_n\rangle$  resulta em:

$$(H_0 + \lambda H')[|\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^1\rangle + \lambda^2|\psi_n^2\rangle + \lambda^3|\psi_n^3\rangle + \dots + \lambda^n|\psi_n^n\rangle] = [E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \lambda^3 E_n^3 + \dots + \lambda^n E_n^n][|\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^1\rangle + \lambda^2|\psi_n^2\rangle + \lambda^3|\psi_n^3\rangle + \dots + \lambda^n|\psi_n^n\rangle]$$

Agrupando os termos nas potências de  $\lambda$ :

$$H_0|\psi_n^0\rangle + \lambda[H_0|\psi_n^1\rangle + H'|\psi_n^0\rangle] + \lambda^2[H_0|\psi_n^2\rangle + H'|\psi_n^1\rangle] + \dots = E_n^0|\psi_n^0\rangle + \lambda[E_n^0|\psi_n^1\rangle + E_n^1|\psi_n^0\rangle] + \lambda^2[E_n^0|\psi_n^2\rangle + E_n^1|\psi_n^1\rangle + E_n^2|\psi_n^0\rangle] + \dots$$

O termo independente de  $\lambda$  é o hamiltoniano conhecido, o de primeiro grau em  $\lambda$  é a primeira ordem de perturbação, o em segundo grau em  $\lambda$  a segunda ordem de perturbação e assim por diante.

Para uma aproximação que só leve em conta o primeiro grau de perturbação:

$$H_0|\psi_n^1\rangle + H'|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^1\rangle + E_n^1|\psi_n^0\rangle \text{ para qualquer valor de } \lambda.$$

Multiplicando a equação por  $\langle\psi_n^0|$ ,

$$\langle\psi_n^0|H_0|\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|H'|\psi_n^0\rangle = \langle\psi_n^0|E_n^0|\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|E_n^1|\psi_n^0\rangle \Rightarrow$$

$$\langle\psi_n^0|E_n^0|\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|H'|\psi_n^0\rangle = \langle\psi_n^0|E_n^0|\psi_n^1\rangle + E_n^1\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle \Rightarrow$$

$$\langle\psi_n^0|H'|\psi_n^0\rangle = E_n^1$$

A equação acima é um resultado extremamente útil, de que a energia adicional correspondente à uma perturbação de primeira ordem é o valor esperado do Hamiltoniano da perturbação no estado não perturbado  $|\psi_n^0\rangle$ , que é uma função conhecida.

Por exemplo, se num poço infinito de potencial em uma dimensão, entre 0 e a, for adicionado um potencial crescente,  $H' = V = Ax$ :

$$|\psi_n^0\rangle = (2/a)^{(1/2)} \text{sen}(n\pi x/a)$$

$$\begin{aligned} E_n^1 &= \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle = (2/a) \int_0^a \text{sen}(n\pi x/a) Ax \text{sen}(n\pi x/a) dx = (2A/a) \int_0^a x \text{sen}^2(n\pi x/a) dx = \\ &= (A/a) \int_0^a x (1 - \cos(2n\pi x/a)) dx = (A/a) [x^2/2 - (x/(2n\pi/a)) \text{sen}((2n\pi/a)x) - \\ &(1/(2n\pi/a)^2) \cos((2n\pi/a)x)]_0^a = (A/a) [a^2/2 - (a/(2n\pi/a)) \text{sen}((2n\pi/a)a) - \\ &(1/(2n\pi/a)^2) \cos((2n\pi/a)a) + (1/(2n\pi/a)^2)] = Aa/2 \end{aligned}$$

A energia do Hamiltoniano original era  $E_n^0 = n^2\pi^2\hbar^2/(2ma^2)$

A nova energia será:  $E = E_n^0 + E_n^1 = n^2\pi^2\hbar^2/(2ma^2) + Aa/2$

Uma vez determinada a energia decorrente da perturbação, é preciso também determinar a função de onda correspondente. Reescrevendo a equação para o primeiro grau de perturbação:

$$H_0|\psi_n^1\rangle + H'|\psi_n^0\rangle = E_n^0|\psi_n^1\rangle + E_n^1|\psi_n^0\rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (H_0 - E_n^0)|\psi_n^1\rangle = - (H' - E_n^1)|\psi_n^0\rangle$$

Como  $E_n^1$  já foi determinado, o único termo desconhecido é  $|\psi_n^1\rangle$ , e o operador  $(H_0 - E_n^0)$  sobre  $|\psi_n^1\rangle$  representa uma equação diferencial, onde aparecem a função e seu argumento (por exemplo x, se estivermos tratando de uma variável, já que  $|\psi_n^0\rangle$  é uma função conhecida desse(s) argumentos).

Vamos representar  $|\psi_n^1\rangle$  por uma combinação linear das soluções da função não perturbada. Por alguma razão, parece que isso é sempre possível.

$|\psi_n^1\rangle = \sum c_m^n |\psi_m^0\rangle$ , e substituindo na equação acima:

$$(H_0 - E_n^0) \sum c_m^n |\psi_m^0\rangle = - (H' - E_n^1) |\psi_n^0\rangle$$

Os termos  $H_0|\psi_m^0\rangle$  são soluções da equação não perturbada e iguais a  $E_m^0|\psi_m^0\rangle$

$$\sum (E_m^0 - E_n^0) c_m^n |\psi_m^0\rangle = - (H' - E_n^1) |\psi_n^0\rangle$$

Tomando agora um determinado valor de m, (chamando-o de L), faremos o produto escalar de  $\langle \psi_L^0 |$  pela equação:

$$\sum (E_m^0 - E_n^0) c_m^n \langle \psi_L^0 | \psi_m^0 \rangle = - \langle \psi_L^0 | H' | \psi_n^0 \rangle + E_n^1 \langle \psi_L^0 | \psi_n^0 \rangle$$

No somatório do lado esquerdo da equação, m assume todos os valores inteiros exceto n, porque como estamos supondo que  $|\psi_n^1\rangle$  é solução da equação diferencial, então  $|\psi_n^1\rangle - a|\psi_n^0\rangle$  também será uma solução, já que:

$(H_0 - E_n^0)a|\psi_n^0\rangle = a(H_0|\psi_n^0\rangle - E_n^0|\psi_n^0\rangle) = a(E_n^0|\psi_n^0\rangle - E_n^0|\psi_n^0\rangle) = 0$  para qualquer coeficiente a. Portanto o termo em que m = n não existe.

Sendo assim, se L = n, todos os termos do lado esquerdo são zero, (as funções são ortogonais), e voltamos à expressão conhecida (pois  $\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle = 1$ ):

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle$$

Quando L < n haverá um termo não nulo à esquerda:

$$(E_L^0 - E_n^0) c_L^n \langle \psi_L^0 | \psi_L^0 \rangle = - \langle \psi_L^0 | H' | \psi_n^0 \rangle + E_n^1 \langle \psi_L^0 | \psi_n^0 \rangle$$

Como  $\langle \psi_L^0 | \psi_n^0 \rangle = 0$ , já que L < n =>

$c_L^n = - \langle \psi_L^0 | H' | \psi_n^0 \rangle / (E_L^0 - E_n^0)$  ou, já que L pode ser qualquer m:

$$c_m^n = \langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle / (E_n^0 - E_m^0)$$

A função  $|\psi_n^1\rangle$  será portanto:

$$|\psi_n^1\rangle = \sum (\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle / (E_n^0 - E_m^0)) |\psi_m^0\rangle$$

Como vimos que no somatório a variável m não assume o valor n, o denominador não se anula. Entretanto isso só é válido porque na dedução acima o estado  $|\psi_n^0\rangle$  foi eliminado do somatório, e ele era o único estado com energia  $E_n^0$ . Em caso de degeneração, ou seja se houver pelo menos mais um estado  $|\psi_k^0\rangle$  com a mesma energia  $E_n^0$ , o denominador vai se anular, e essa forma de solução não será possível.

Suponhamos agora o caso onde há 2 estados ortogonais para uma mesma energia:

$$E^0 \Rightarrow |\psi_a^0\rangle \text{ e } |\psi_b^0\rangle, \text{ sendo } \langle \psi_a^0 | \psi_b^0 \rangle = 0.$$

Em primeiro lugar, como ambos satisfazem o Hamiltoniano:

$$H_0|\psi_a^0\rangle = E^0|\psi_a^0\rangle \text{ e } H_0|\psi_b^0\rangle = E^0|\psi_b^0\rangle$$

Consequentemente, qualquer combinação linear  $a|\psi_a^0\rangle + b|\psi_b^0\rangle$  também será uma solução pois:

$$H_0(a|\psi_a^0\rangle + b|\psi_b^0\rangle) = aH_0|\psi_a^0\rangle + bH_0|\psi_b^0\rangle = aE^0|\psi_a^0\rangle + bE^0|\psi_b^0\rangle = E^0(a|\psi_a^0\rangle + b|\psi_b^0\rangle)$$

Escrevendo novamente a expressão para o primeiro grau de perturbação e omitindo o índice n das funções e energias:

$$H_0|\psi^1\rangle + H'|\psi^0\rangle = E^0|\psi^1\rangle + E^1|\psi^0\rangle$$

Definindo  $|\psi^0\rangle = (a|\psi_a^0\rangle + b|\psi_b^0\rangle)$  e fazendo o produto escalar com  $\langle\psi_a^0|$

$$\langle\psi_a^0|H_0|\psi^1\rangle + \langle\psi_a^0|H'|\psi^0\rangle = E^0\langle\psi_a^0|\psi^1\rangle + E^1\langle\psi_a^0|\psi^0\rangle \Rightarrow$$

$$E^0\langle\psi_a^0|\psi^1\rangle + \langle\psi_a^0|H'|\psi^0\rangle = E^0\langle\psi_a^0|\psi^1\rangle + E^1\langle\psi_a^0|\psi^0\rangle \Rightarrow$$

$$\langle\psi_a^0|H'|\psi^0\rangle = E^1\langle\psi_a^0|\psi^0\rangle \Rightarrow$$

$$\langle\psi_a^0|H'(a|\psi_a^0\rangle + b|\psi_b^0\rangle) = E^1\langle\psi_a^0|(a|\psi_a^0\rangle + b|\psi_b^0\rangle) \Rightarrow$$

$$a\langle\psi_a^0|H'|\psi_a^0\rangle + b\langle\psi_a^0|H'|\psi_b^0\rangle = aE^1\langle\psi_a^0|\psi_a^0\rangle + bE^1\langle\psi_a^0|\psi_b^0\rangle \Rightarrow$$

$$a\langle\psi_a^0|H'|\psi_a^0\rangle + b\langle\psi_a^0|H'|\psi_b^0\rangle = aE^1$$

De forma análoga, o produto escalar por  $\langle\psi_b^0| \Rightarrow$

$$a\langle\psi_b^0|H'|\psi_a^0\rangle + b\langle\psi_b^0|H'|\psi_b^0\rangle = bE^1$$

Os termos que multiplicam a e b são elementos conhecidos da matriz do operador H' na base formada por  $|\psi_a^0\rangle$  e  $|\psi_b^0\rangle$ .

As 2 equações acima formam um sistema de equações em que a e b podem ser determinados, são as componentes do autovetor com autovalor  $E^1$ :

$$\begin{array}{cc|cc|} \langle\psi_a^0|H'|\psi_a^0\rangle & \langle\psi_a^0|H'|\psi_b^0\rangle & | & | & a & | & | & a & | \\ | & & | & | & & = & E^1 & | & | \\ \langle\psi_b^0|H'|\psi_a^0\rangle & \langle\psi_b^0|H'|\psi_b^0\rangle & | & | & b & | & | & b & | \end{array}$$

A solução ([ver anexo 13](#)) é:

$$E^1 = [(\langle\psi_a^0|H'|\psi_a^0\rangle + \langle\psi_b^0|H'|\psi_b^0\rangle) \pm ((\langle\psi_a^0|H'|\psi_a^0\rangle - \langle\psi_b^0|H'|\psi_b^0\rangle)^2 + 4\langle\psi_a^0|H'|\psi_b^0\rangle\langle\psi_b^0|H'|\psi_a^0\rangle)^{(1/2)}] / 2$$

Haverá 2 valores para  $E^1$ , correspondentes ao sinal positivo e negativo da raiz da equação acima.

Se a ou b forem zero, obtém-se simplesmente as equações do caso não degenerado visto anteriormente:

Por exemplo  $b = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow a \langle \psi_a^0 | H' | \psi_a^0 \rangle = a E^1 \text{ e } \langle \psi_b^0 | H' | \psi_a^0 \rangle = 0 \Rightarrow E^1 = \langle \psi_a^0 | H' | \psi_a^0 \rangle$$

E se  $a = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow b \langle \psi_b^0 | H' | \psi_b^0 \rangle = b E^1 \text{ e } \langle \psi_a^0 | H' | \psi_b^0 \rangle = 0 \Rightarrow E^1 = \langle \psi_b^0 | H' | \psi_b^0 \rangle$$

Nesses casos a combinação linear  $|\psi^0\rangle = (a|\psi_a^0\rangle + b|\psi_b^0\rangle)$  reduz-se respectivamente a  $|\psi_a^0\rangle$  ou  $|\psi_b^0\rangle$ , pois se  $a = 0 \Rightarrow b = 1$  e se  $b = 0 \Rightarrow a = 1$ .

Quando é possível encontrar funções  $|\psi_a^0\rangle$  e  $|\psi_b^0\rangle$  que sejam os próprios autovetores de  $H'$  o problema é simplificado pois a matriz acima é diagonal e os valores de energia podem ser determinados como no caso sem degeneração.

O processo usado para encontrar as energias para estados n-degenerados pode ser estendido a partir do método visto para dupla degeneração. As energias são os autovalores do operador  $H'$ .

Exemplo: poço de potencial 3D ([ver anexo 11](#)), mas com as dimensões iguais para comprimento = a, largura = a e altura = a, e com uma perturbação para que o potencial passe de zero para  $V_0$  para larguras (dimensão x) entre 0 e a/2 e comprimentos (dimensão y) entre 0 e a/2.

O estado não perturbado de mais baixa energia não é degenerado, pois sua energia é dada por:

$$E(1,1,1) = 3\hbar^2/(2m)(\pi/a)^2$$

Para determinar o efeito da perturbação nessa energia devemos usar a equação, onde o coeficiente de normalização das funções está calculado no [anexo 9](#):

$$\begin{aligned} E_{111}^1 &= \langle \psi_{111}^0 | H' | \psi_{111}^0 \rangle = (2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \sin^2(\pi z/a) \sin^2(\pi x/a) \sin^2(\pi y/a) dz dx dy = \\ &= (2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 (1 - \cos(2\pi z/a)) / 2 (1 - \cos(2\pi x/a)) / 2 (1 - \cos(2\pi y/a)) / 2 dz dx dy = \\ &= (1/a)^3 V_0 (z - (a/(2\pi)) \sin(2\pi z/a)) \Big|_0^a (x - (a/(2\pi)) \sin(2\pi x/a)) \Big|_0^{a/2} (y - (a/(2\pi)) \sin(2\pi y/a)) \Big|_0^{a/2} \\ &= (1/a)^3 V_0 a (a/2) (a/2) = V_0/4 \end{aligned}$$

Para o primeiro estado excitado, a mesma energia corresponde à 3 diferentes funções de onda:

$$E(2,1,1) = E(1,2,1) = E(1,1,2) = \hbar^2/(2m)[(2^2\pi/a)^2 + (\pi/a)^2 + (\pi/a)^2] = 3(\hbar\pi/a)^2/m$$

As funções são:

$$\psi_{211}^0 = (2/a)^{3/2}\text{sen}(2\pi x/a)\text{sen}(\pi y/a)\text{sen}(\pi z/a)$$

$$\psi_{121}^0 = (2/a)^{3/2}\text{sen}(\pi x/a)\text{sen}(2\pi y/a)\text{sen}(\pi z/a)$$

$$\psi_{112}^0 = (2/a)^{3/2}\text{sen}(\pi x/a)\text{sen}(\pi y/a)\text{sen}(2\pi z/a)$$

Temos que montar uma matriz 3 x 3 nesse caso de tripla degeneração:

$$M_{11} = \langle \psi_{211} | H' | \psi_{211} \rangle = (2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \text{sen}^2(\pi z/a) \text{sen}^2(2\pi x/a) \text{sen}^2(\pi y/a) dz dx dy$$

$$M_{12} = \langle \psi_{211} | H' | \psi_{121} \rangle =$$

$$(2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \text{sen}^2(\pi z/a) \text{sen}(2\pi x/a) \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}(\pi y/a) \text{sen}(2\pi y/a) dz dx dy$$

$$M_{13} = \langle \psi_{211} | H' | \psi_{112} \rangle =$$

$$(2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \text{sen}(\pi z/a) \text{sen}(2\pi z/a) \text{sen}(2\pi x/a) \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}^2(\pi y/a) dz dx dy$$

$$M_{21} = \langle \psi_{121} | H' | \psi_{211} \rangle =$$

$$(2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \text{sen}^2(\pi z/a) \text{sen}(2\pi x/a) \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}(\pi y/a) \text{sen}(2\pi y/a) dz dx dy$$

$$M_{22} = \langle \psi_{121} | H' | \psi_{121} \rangle =$$

$$(2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \text{sen}^2(\pi z/a) \text{sen}^2(\pi x/a) \text{sen}^2(2\pi y/a) dz dx dy$$

$$M_{23} = \langle \psi_{121} | H' | \psi_{112} \rangle =$$

$$(2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \text{sen}(\pi z/a) \text{sen}(2\pi z/a) \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}(2\pi x/a) \text{sen}^2(\pi y/a) dz dx dy$$

$$M_{31} = \langle \psi_{112} | H' | \psi_{211} \rangle =$$

$$(2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \text{sen}(\pi z/a) \text{sen}(2\pi z/a) \text{sen}(2\pi x/a) \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}^2(\pi y/a) dz dx dy$$

$$M_{32} = \langle \psi_{112} | H' | \psi_{121} \rangle =$$

$$(2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \text{sen}(\pi z/a) \text{sen}(2\pi z/a) \text{sen}(\pi x/a) \text{sen}(2\pi x/a) \text{sen}^2(\pi y/a) dz dx dy$$

$$M_{33} = \langle \psi_{112} | H' | \psi_{112} \rangle =$$



$$(2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \sin^2(2\pi z/a) \sin^2(\pi x/a) \sin^2(\pi y/a) dz dx dy$$

$M_{11} = M_{22} = M_{33} = V_0/4$ , de forma similar ao cálculo anterior.

As integrais dos termos fora da diagonal exigem a integral de produto de senos de argumentos diferentes:  $\int \sin(2v)\sin(v)dv$

Observando que:

$$\cos(2v+v) = \cos(2v)\cos(v) - \sin(2v)\sin(v)$$

$$\cos(2v-v) = \cos(2v)\cos(v) + \sin(2v)\sin(v)$$

$$[\cos(2v-v) - \cos(2v+v)] / 2 = [\cos(v) - \cos(3v)] / 2 = \sin(2v)\sin(v)$$

podemos substituir esses produtos de senos por diferenças entre cossenos

$$\begin{aligned} \text{Logo: } M_{12} = \langle \psi_{211} | H' | \psi_{121} \rangle &= (2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} V_0 \sin^2(\pi z/a) \sin(2\pi x/a) \sin(\pi x/a) \sin(\pi y/a) \\ &\sin(2\pi y/a) dz dx dy = V_0 (2/a)^3 \int_0^a \int_0^{a/2} \int_0^{a/2} (1 - \cos(2\pi z/a)) / 2 (\cos(\pi x/a) - \cos(3\pi x/a)) / \\ &2 (\cos(\pi y/a) - \cos(3\pi y/a)) / 2 dz dx dy = V_0 (1/a)^3 [z - (a/(2\pi)) \sin(2\pi z/a)]_0^a [(a/\pi) \sin(\pi x/a) - \\ &(a/(3\pi)) \sin(3\pi x/a)]_0^{a/2} [(a/\pi) \sin(\pi y/a) - (a/(3\pi)) \sin(3\pi y/a)]_0^{a/2} = \\ &V_0 (1/a)^3 [a] [(a/\pi) + (a/(3\pi))] [(a/\pi) + (a/(3\pi))] = (16/9) V_0 / \pi^2 \end{aligned}$$

Portanto:

$$M_{12} = M_{21} = (16/9) V_0 / \pi^2$$

$$M_{13} = M_{31} = 0 \text{ pois a integral } [(a/\pi) \sin(\pi z/a) - (a/(2\pi)) \sin(3\pi z/a)]_0^a = 0$$

$$\text{Pela mesma razão } M_{23} = M_{32} = 0$$

Podemos portanto representar a matriz como:

$$\begin{array}{ccc} | 1 & k & 0 | \\ (V_0/4) | k & 1 & 0 | \\ | 0 & 0 & 1 | \end{array}$$

$$\text{onde } k = (16/9) V_0 / \pi^2 (4/V_0) = (8/(3\pi))^2$$

Deixando de lado a princípio a constante  $(V_0/4)$ , o sistema a resolver é:

$$\begin{vmatrix} 1 & k & 0 \\ k & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix} = \Delta E \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & k & 0 \\ k & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix} = \Delta E \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & k & 0 \\ k & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix} = \Delta E \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix}$$

onde os valores de  $\Delta E$  são os delta de energia da perturbação, e a, b e c os coeficientes da combinação linear de funções não perturbadas que resultam na função final. O sistema é equivalente a:

$$\begin{vmatrix} 1-\Delta E & k & 0 \\ k & 1-\Delta E & 0 \\ 0 & 0 & 1-\Delta E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} 1-\Delta E & k & 0 \\ k & 1-\Delta E & 0 \\ 0 & 0 & 1-\Delta E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} 1-\Delta E & k & 0 \\ k & 1-\Delta E & 0 \\ 0 & 0 & 1-\Delta E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix} = 0$$

Para haver solução além da trivial, o determinante do sistema deve ser zero:

$$(1 - \Delta E)^3 - (1 - \Delta E)k^2 = 0 \Rightarrow \Delta E = 1 \text{ ou } (1 - \Delta E)^2 = k^2 \Rightarrow (1 - \Delta E) = \pm k \Rightarrow \Delta E = 1 - k \text{ ou } \Delta E = 1 + k$$

Incluindo de volta a constante ( $V_0/4$ ), os delta de energia resultantes da perturbação são:

$$\Delta E_1 = 1 \Rightarrow V_0/4$$

$$\Delta E_2 = 1 - k \Rightarrow V_0/4 (1 - (8/(3\pi))^2) \sim 0,28\Delta E_1$$

$$\Delta E_3 = 1 + k \Rightarrow V_0/4 (1 + (8/(3\pi))^2) \sim 1,72\Delta E_1$$

O que se passa é que o primeiro nível excitado, que tinha o mesmo valor de energia para 3 estados na condição original, passa a ter 3 níveis diferentes de energia, uma para cada estado.

As funções de onda correspondentes a esses estados perturbados são combinações lineares das funções não perturbadas, com os coeficientes a, b e c, que representam os autovetores do sistema:

$$\begin{vmatrix} 1 & k & 0 \\ k & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix} = \Delta E \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & k & 0 \\ k & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix} = \Delta E \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & k & 0 \\ k & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix} = \Delta E \begin{vmatrix} |a| \\ |b| \\ |c| \end{vmatrix}$$

Novamente sem a constante  $V_0/4$ , até porque depois vamos normalizar as funções de onda, temos 3 situações:

1) Para  $\Delta E = 1$

$$a + kb = a \text{ e } ka + b = b \Rightarrow \text{como } k \neq 0 \Rightarrow a = b = 0$$

c pode ter qualquer valor, mas para efeito de normalização  $c = 1$ :

$$\Rightarrow \Psi_{112}^1 = \Psi_{112}^0$$

2) Para  $\Delta E = 1-k$

$$a + kb = (1-k)a \Rightarrow k(a+b)=0 \Rightarrow a = -b$$

$$ka + b = (1-k)b \Rightarrow k(a+b)=0 \Rightarrow a = -b$$

$$c = (1-k)c \Rightarrow c = 0$$

Normalizando,  $a = 1/\sqrt{2}$  e  $b = -1/\sqrt{2}$

$$\Rightarrow \Psi_{211}^1 = 1/\sqrt{2} \Psi_{211}^0 - 1/\sqrt{2} \Psi_{121}^0$$

2) Para  $\Delta E = 1+k$

$$a + kb = (1+k)a \Rightarrow k(a-b)=0 \Rightarrow a = b$$

$$ka + b = (1+k)b \Rightarrow k(a-b)=0 \Rightarrow a = b$$

$$c = (1-k)c$$

Normalizando,  $a = 1/\sqrt{2}$  e  $b = 1/\sqrt{2}$

$$\Rightarrow \Psi_{121}^1 = 1/\sqrt{2} \Psi_{211}^0 + 1/\sqrt{2} \Psi_{121}^0$$

## Correção relativística do átomo de hidrogênio

A equação de Schroedinger usa o termo  $p^2/(2m)$  para a energia cinética. Essa expressão é perfeitamente válida para velocidades do nosso mundo cotidiano, mas as velocidades dos elétrons são suficientes para que os efeitos relativísticos apareçam, embora as correções sejam muito pequenas. Nesse quadro, entrar com a contribuição relativística como uma perturbação é uma estratégia aceitável.

A energia cinética relativística é ([ver anexo 16](#)):

$$E = c(m^2c^2 + p^2)^{1/2} - mc^2 \Rightarrow E = mc^2(1 + (p/mc)^2)^{1/2} - mc^2$$

Chamando  $u = p/mc$  e expandindo  $E(u)$  nos primeiros termos da série de Taylor em torno de zero, já que para situações bem abaixo da velocidade da luz,  $p \ll mc$ :

$$E(0) = mc^2 - mc^2 = 0$$

$$E'(u) = (1/2)(mc^2)(2u)(1 + u^2)^{-1/2} = u(mc^2)(1 + u^2)^{-1/2} \Rightarrow E'(0) = 0$$

$$E''(u) = (-1/2)u(mc^2)(2u)(1 + u^2)^{-3/2} + (mc^2)(1 + u^2)^{-1/2} \Rightarrow E''(0) = mc^2$$

$$E'''(u) = (mc^2)[3u^3(1 + u^2)^{-5/2} - 2u(1 + u^2)^{-3/2} - u(1 + u^2)^{-3/2}] \Rightarrow E'''(0) = 0$$

$$E''''(u) = (mc^2)[-15u^4(1 + u^2)^{-7/2} + 9u^2(1 + u^2)^{-5/2} + 6u^2(1 + u^2)^{-5/2} - 2(1 + u^2)^{-3/2} + 6u^2(1 + u^2)^{-3/2} - (1 + u^2)^{-3/2}] \Rightarrow E''''(0) = -3(mc^2)$$

$$\begin{aligned} E &= E(0) + E'(0)(p/mc) + (1/2)E''(0)(p/mc)^2 + (1/6)E'''(0)(p/mc)^3 + (1/24)E''''(0)(p/mc)^4 = \\ &= (1/2)mc^2(p^2/(m^2c^2)) - (1/24)3(mc^2)(p/mc)^4 = p^2/(2m) - (1/8)(p^4/(m^3c^2)) \end{aligned}$$

O primeiro termo é a aproximação não relativística da energia, e o segundo a correção relativística de primeira ordem.

$$H' = - (1/8)(p^4/(m^3c^2)) = - (1/(8m^3c^2))p^4$$

Para estados não degenerados aplicamos o resultado:

$$E^1 = \langle \psi | H' | \psi \rangle = - (1/(8m^3c^2)) \langle \psi | p^2 p^2 | \psi \rangle$$

Mas como  $|\psi\rangle$  satisfaz o Hamiltoniano original:

$$p^2/(2m) |\psi\rangle + V |\psi\rangle = E |\psi\rangle \Rightarrow p^2 |\psi\rangle = 2m(E - V) |\psi\rangle$$

$$E^1 = - (1/(8m^3c^2)) \langle \psi | 4m^2(E - V)^2 | \psi \rangle = -1/(2mc^2) \langle \psi | (E - V)^2 | \psi \rangle \Rightarrow$$

$\Rightarrow E^1 = -1/(2mc^2)\langle \psi | (E^2 + V^2 - 2EV) | \psi \rangle = -1/(2mc^2)(E^2 + \langle V^2 \rangle - 2E\langle V \rangle)$ , onde os termos entre brackets referem-se aos valores esperados.

Para o átomo de hidrogênio,  $V = -e^2 / (4\pi\epsilon_0 r) \Rightarrow$

$$E^1 = -1/(2mc^2)(E_n^2 + e^4 / [(4\pi\epsilon_0)^2 \langle r^2 \rangle] + E_n e^2 / (2\pi\epsilon_0 \langle r \rangle))$$

Precisamos dos valores esperados de  $\langle 1 / r^2 \rangle$  e  $\langle 1 / r \rangle$ , que são calculados nos [anexos 25 e 26](#). Os resultados são:

$$\langle 1 / r \rangle = (1/(an^2)) \text{ e } \langle 1 / r^2 \rangle = 1/(n^3 a^2(L+1/2))$$

Portanto:

$$E_{rel} = -1/(2mc^2)(E_n^2 + e^4 / [(4\pi\epsilon_0)^2[(L + 1/2)n^3a^2]] + E_n e^2 / (2\pi\epsilon_0 n^2 a))$$

Usando a expressão para  $E_n = -me^4/(32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2)(1/n^2)$  e  $a = (4\pi\hbar^2\epsilon_0) / (me^2)$  para simplificar a expressão:

$$e^4 / [(4\pi\epsilon_0)^2[(L + 1/2)n^3a^2]] \Rightarrow [-n^2 E_n (32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2)/m] / [(4\pi\epsilon_0)^2[(L + 1/2)n^3a^2]] =$$

$$= -2\hbar^2 E_n / [m(L + 1/2)n](1/a^2) = -2\hbar^2 E_n / [m(L + 1/2)n](m^2 e^4)/(16\pi^2\hbar^4\epsilon_0^2) =$$

$$= - (me^4 E_n / (8\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2(L + 1/2)n)) = 4nE_n^2 / (L + 1/2)$$

Por outro lado:

$$E_n e^2 / (2\pi\epsilon_0 n^2 a) = E_n e^2 / (2\pi\epsilon_0 n^2)(me^2 / (4\pi\hbar^2\epsilon_0)) = E_n me^4 / (8\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2 n^2) = -4E_n^2$$

Então:

$$E_{rel} = -1/(2mc^2)(E_n^2 + 4nE_n^2/(L + 1/2) - 4E_n^2) =$$

$$= -E_n^2/(2mc^2)(4n/(L + 1/2) - 3)$$

## Correção devida ao acoplamento spin-órbita do átomo de hidrogênio

Do ponto de vista do elétron, o próton é uma carga positiva que gira em torno dele, gerando um campo magnético. Modelando esse campo de forma clássica, como o gerado por uma corrente num circuito circular fechado ([anexo 17](#)):

$$B = \mu_0 I / (2R),$$

onde  $I = e/T$ , sendo  $T$  o período da órbita e “ $e$ ” a carga do próton.

O elétron, tendo um dipolo magnético, tende a se alinhar com esse campo, e a energia dessa interação é dada por:

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}, \text{ sendo } \boldsymbol{\mu} \text{ o momento de dipolo magnético do elétron ([anexo 18](#))}$$

Por outro lado, no referencial do próton, o momento angular do elétron, também de forma clássica, considerando uma órbita circular, pode ser expresso como:

$$L = R p = R m v = R m 2\pi R / T = m 2\pi R^2 / T \Rightarrow T = m 2\pi R^2 / L$$

Tanto o momento angular como o campo magnético apontam na mesma direção, perpendicular ao plano da órbita, de modo que combinando as expressões para  $B$  e para  $L$ :

$$|\mathbf{B}| = \mu_0 (e/T) / (2R) = \mu_0 (e |L| / m 2\pi R^2) / (2R) = \mu_0 e / (m 4\pi R^3) |L|$$

Usando que  $c^2 = 1/\mu_0 \epsilon_0$ , e expressando a relação vetorial:

$$\mathbf{B} = e / (4\pi \epsilon_0 m c^2 R^3) \mathbf{L}$$

No [anexo 18](#), o momento de dipolo magnético é calculado para uma corrente num circuito retangular. Se considerarmos um sólido carregado eletricamente girando em torno de si mesmo, haverá também uma corrente produzindo um dipolo magnético, ao mesmo tempo que um momento angular resultante da massa girante.

Aqui começa uma correção do eletromagnetismo clássico: a relação entre o momento de dipolo magnético e o momento angular depende da geometria em questão, e se o elétron fosse realmente uma pequena esfera maciça giratória, com distribuição uniforme de carga, essa relação (razão giromagnética) seria: ([Anexo 20](#))

$\boldsymbol{\mu} = -e/(2m)\mathbf{S}$ , onde  $\mathbf{S}$  é o momento angular de spin. Mas o valor real é metade disso:

$$\boldsymbol{\mu}_e = -(e/m)\mathbf{S}$$

A energia correspondente à interação entre o momento de dipolo do elétron e o campo magnético gerado pelo próton seria então:

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = (e/m)\hbar/(4\pi\epsilon_0 mc^2 R^3) \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = e^2/(4\pi\epsilon_0 m^2 c^2 R^3) \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

Mas há uma outra correção a fazer nesse cálculo, pois a energia está sendo calculada como se o elétron fosse um referencial inercial (em torno do qual o núcleo gira). E isso não é verdade, pois o elétron é um referencial acelerado.

Tanto a determinação da razão giromagnética do elétron como a correção devido ao referencial não inercial envolvem considerações relativísticas, e coincidentemente se cancelam mutuamente, como se a explicação pudesse ser totalmente clássica. A expressão correta para o hamiltoniano da perturbação é portanto:

$$H' = e^2/(8\pi\epsilon_0 m^2 c^2 R^3) \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$$

Para obter o valor de  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$  partimos da expressão para o momento angular total:

$$J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}) = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (\mathbf{L} \text{ e } \mathbf{S} \text{ comutam}).$$

$$\text{Logo: } \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = (J^2 - L^2 - S^2)/2$$

Seus autovalores são a soma dos autovalores desses operadores:

$$\hbar^2[j(j+1) - L(L+1) - s(s+1)]/2$$

A energia referente à perturbação é o valor médio do seu hamiltoniano:

$$E_{so} = \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle e^2/(8\pi\epsilon_0 m^2 c^2 R^3) \hbar^2[j(j+1) - L(L+1) - s(s+1)]/2 \rangle$$

Como o spin do elétron é 1/2 e a única variável é R:

$$E_{so} = (e^2/(8\pi\epsilon_0 m^2 c^2) \hbar^2[j(j+1) - L(L+1) - 3/4]/2) \langle 1/R^3 \rangle$$

Trata-se de determinar o valor médio de  $1/R^3$ , que ([anexo 19](#)) é:

$$\langle 1/R^3 \rangle = 1/[L(L+1)(L+1/2)n^3 a^3]$$

Logo:

$$E_{so} = (e^2/(8\pi\epsilon_0 m^2 c^2) \hbar^2[j(j+1) - L(L+1) - 3/4]/2) / [L(L+1)(L+1/2)n^3 a^3]$$

Usando a expressão para  $E_n = -me^4/(32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2) (1/n^2)$  e  $a = (4\pi \hbar^2 \epsilon_0) / (me^2)$  como no caso da correção relativística:

$$\begin{aligned} 1/(n^3 a^3) &= (-32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2) E_n / (me^4) (1/na^3) = (m^3 e^6) / (64\pi^3 \hbar^6 \epsilon_0^3) (-32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2) E_n / (me^4) (1/n) = \\ &= -e^2 m^2 E_n / (2\pi \hbar^4 \epsilon_0) (1/n) \Rightarrow \end{aligned}$$

$$1/(n^3 a^3) = -e^2 m^2 E_n / (2\pi \hbar^4 \epsilon_0) (1/n)$$

$$E_{so} = -(e^4 E_n / (16\pi^2 \epsilon_0^2 c^2 \hbar^2)) [j(j+1) - L(L+1) - 3/4] / [L(L+1)(L+1/2)n]$$

$$\text{Mas, } e^4 / (16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2) = -2n^2 E_n / m$$

$$E_{so} = E_n^2 / (mc^2) n [j(j+1) - L(L+1) - 3/4] / [L(L+1)(L+1/2)]$$

A ordem de grandeza da correção é a mesma da perturbação relativística, apesar de tratar-se de fenômenos diferentes. Adicionando-se as 2 perturbações temos a perturbação completa chamada de estrutura fina:

$$E_{ef} = E_{so} + E_{rel} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E_{ef} = E_n^2 / (mc^2) n [j(j+1) - L(L+1) - 3/4] / [L(L+1)(L+1/2)] - E_n^2 / (2mc^2) (4n / (L + 1/2) - 3) \Rightarrow$$

$$E_{ef} = E_n^2 / (mc^2) [n(j(j+1) - nL(L+1) - 3n/4) / (L(L+1)(L+1/2)) - (1/2)(4n / (L + 1/2) - 3)] \Rightarrow$$

o termo entre colchetes:

$$[n(j(j+1) / (L(L+1)(L+1/2)) - n / (L+1/2) - (3n/4) / (L(L+1)(L+1/2)) - 2n / (L + 1/2) + 3/2]$$

$$[n(j(j+1) / (L(L+1)(L+1/2)) - 3n / (L+1/2) - (3n/4) / (L(L+1)(L+1/2)) + 3/2]$$

$$n[(j(j+1) - 3/4] / (L(L+1)(L+1/2)) - 3n / (L+1/2) + 3/2$$

$$E_{ef} = E_n^2 / (2mc^2) \{n[(2j(j+1) - 3/2] / (L(L+1)(L+1/2)) - 6n / (L+1/2) + 3\}$$

$$E_{ef} = E_n^2 / (2mc^2) \{n[(2j(j+1) - 3/2 - 6L(L+1)) / (L(L+1)(L+1/2)) + 3\}$$

O autovalor do momento angular total  $j = L + 1/2$  ou  $L - 1/2$

$$\text{Se } j = L + 1/2 \Rightarrow$$

$$E_{ef} = E_n^2 / (2mc^2) \{n[(2j(j+1) - 3/2 - 6(j-1/2)(j+1/2)) / ((j-1/2)(j+1/2)) + 3\}$$

$$E_{ef} = E_n^2 / (2mc^2) \{n[(2j(j+1) - 6j^2) / ((j-1/2)(j+1/2)) + 3\}$$

$$E_{ef} = E_n^2 / (2mc^2) \{n[(2j - 4j^2) / ((j-1/2)(j+1/2)) + 3\}$$

$$E_{ef} = E_n^2 / (2mc^2) \{2jn[(1 - 2j) / ((j-1/2)(j+1/2)) + 3\}$$

$$E_{ef} = E_n^2 / (2mc^2) \{4n[(1/2 - j) / ((j-1/2)(j+1/2)) + 3\}$$

$$E_{ef} = E_n^2 / (2mc^2) \{-4n / (j+1/2) + 3\}$$

A fórmula de Bohr, incorporando a perturbação da estrutura fina é:

$$E_n = -me^4 / (32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2) (1/n^2) + E_n^2 / (2mc^2) \{-4n / (j+1/2) + 3\} =$$

$$= -me^4 / (32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2) (1/n^2) + m^2 e^8 / [(32^2 \pi^4 \hbar^4 \epsilon_0^4) (2mc^2)] (1/n^4) \{-4n / (j+1/2) + 3\}$$



Chamando  $\alpha = e^2 / (4\pi\epsilon_0\hbar c)$ ,  $\alpha^2 = e^4 / (16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2c^2)$

$$E_n = -me^4/(32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2)(1/n^2) + (\alpha^2/4)me^4/[(32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2)](1/n^4)\{-4n/(j+1/2) + 3\}$$

$$E_n = -me^4/(32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2)(1/n^2)[1 + \alpha^2/n^2]\{n/(j+1/2) - 3/4\}$$

ou entrando com o valor das constantes para a energia em eV:

$$E_n = -(13.6/n^2)[1 + \alpha^2/n^2]\{n/(j+1/2) - 3/4\}$$

$\alpha$  é chamada constante de estrutura fina, e como pode ser visto de sua definição é adimensional. Seu valor é de  $\sim 1/137,036$ .

Pode-se perceber que, com a correção de estrutura fina, a energia depende não apenas de  $n$ , mas também do momento angular total  $j$ . Assim a degeneração do átomo de hidrogênio é quebrada. Para o mesmo número quântico principal  $n$ , momentos angulares maiores tem maiores energias, embora a diferença seja extremamente pequena.

## Princípio Variacional

Há muitos casos reais em que a solução da equação de Schroedinger não é conhecida. Mas ainda assim é possível obter uma estimativa para o estado fundamental usando uma função teste, desde que ortonormalizada, com parâmetros a determinar.

O fundamento para isso é o fato de que as autofunções (nesse caso não conhecidas) da equação constituem um conjunto completo, ou seja: qualquer outra função pode ser expressa como uma combinação linear delas.

Seja então uma função desse tipo:

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 \dots + c_n\Psi_n$$

Dado que as funções são ortonormais:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = (\langle c_1\Psi_1 | + \langle c_2\Psi_2 | + \dots + \langle c_n\Psi_n | ) (| c_1\Psi_1 \rangle + | c_2\Psi_2 \rangle + \dots + | c_n\Psi_n \rangle) = c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1$$

E como cada uma delas é uma autofunção (solução da equação),  $H\Psi_k = E_k\Psi_k$

$$\langle H \rangle = (\langle c_1\Psi_1 | + \langle c_2\Psi_2 | + \dots + \langle c_n\Psi_n | ) H (| c_1\Psi_1 \rangle + | c_2\Psi_2 \rangle + \dots + | c_n\Psi_n \rangle) =$$

$$= (\langle c_1\Psi_1 | + \langle c_2\Psi_2 | + \dots + \langle c_n\Psi_n | ) (| E_1 c_1 \Psi_1 \rangle + | E_2 c_2 \Psi_2 \rangle + \dots + | E_n c_n \Psi_n \rangle) =$$

$$= E_1 c_1^2 + E_2 c_2^2 + \dots + E_n c_n^2$$

A expressão acima é uma média ponderada dos vários valores para as energias. Mas o estado fundamental é por definição menor ou igual a qualquer um deles:  $E_{\min} \leq E_k$

$$\text{Logo } \langle H \rangle \geq E_{\min}$$

Podemos estar certos de que o valor esperado do Hamiltoniano da função teste tem energia maior ou igual ao estado fundamental do sistema.

## Estimativa da energia do estado fundamental do átomo de Hélio pelo método variacional.

O átomo de Hélio difere do Hidrogênio por ter um núcleo com o dobro de carga positiva e ter 2 elétrons. O que mais complica a solução são os 2 elétrons, já que um problema de 3 corpos para um potencial do tipo  $1/r$  não tem solução analítica.

A equação de Schroedinger para o átomo de hélio é:

$$[(-\hbar^2/(2m))(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(r_1, r_2)]\Psi = E\Psi$$

$$\text{Onde } V(r_1, r_2) = -2e^2/(4\pi\epsilon_0 r_1) - 2e^2/(4\pi\epsilon_0 r_2) + e^2/(4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

os 2 primeiros termos do potencial correspondem à atração de cada elétron por um núcleo com 2 prótons. O terceiro termo corresponde à repulsão entre os elétrons. O que queremos determinar é a energia do estado fundamental, ou seja aquela necessária para retirar *os dois elétrons*, que estão nesse estado, do átomo de Hélio.

Podemos testar uma função que faça 2 modificações na obtida de forma exata para o átomo de hidrogênio:

1) Onde aparece a carga elétrica “e” relativa ao próton, substituir por “Xe”, já que a força de atração sobre cada elétron deve ser maior por haver 2 prótons no núcleo, mas o outro elétron neutraliza parte dessa atração, e ela pode ser menor que o dobro.

2) A função total é o produto de 2 funções com as condições descritas em (1), cada uma relativa a um dos elétrons e sua posição em relação ao núcleo.

A função de onda normalizada para o [estado fundamental do hidrogênio](#) é:

$$\Psi_{100}(r, \theta, \varphi) = 1/(\pi a^3)^{(1/2)} \exp(-r/a), \text{ onde } a = (4\pi\hbar^2\epsilon_0) / (me^2)$$

A carga  $e^2$  correspondente ao produto da carga “e” do próton pela mesma carga do elétron deve ser substituída por “Xe<sup>2</sup>”, portanto  $a \rightarrow a/X$ :

$$\Psi_{100}^{\text{He}} = [1/(\pi(a/X)^3)^{(1/2)} \exp(-r_1/(a/X))][1/(\pi(a/X)^3)^{(1/2)} \exp(-r_2/(a/X))] =$$

$$= [X^3/(\pi a^3) \exp(-X(r_1 + r_2) / a)]$$

Substituindo no Hamiltoniano para o átomo de Hélio passo a passo, iniciando com os termos de energia cinética:

$$\nabla_1^2 = \nabla_1 \cdot \nabla_1 [X^3/(\pi a^3) \exp(-X(r_1 + r_2) / a)] = \nabla_1 \cdot \mathbf{r}_1 / |\mathbf{r}_1| [-X^4/(\pi a^4) \exp(-X(r_1 + r_2) / a)] =$$

$$= 3/|\mathbf{r}_1| [-X^4/(\pi a^4) \exp(-X(r_1 + r_2) / a)] - |\mathbf{r}_1|^2 / |\mathbf{r}_1|^3 [-X^4/(\pi a^4) \exp(-X(r_1 + r_2) / a)] + |\mathbf{r}_1|^2 / |\mathbf{r}_1|^2$$

$$^2 [X^5/(\pi a^5) \exp(-X(r_1 + r_2) / a)] = [X^4/(\pi a^4) \exp(-X(r_1 + r_2) / a)] [X/a - 2/|\mathbf{r}_1|]$$

$$(-\hbar^2/(2m))\nabla_1^2 = [\hbar^2 X^4/(2m\pi a^4)\exp(-X(r_1 + r_2)/a)][2/|r_1| - X/a]$$

$$(-\hbar^2/(2m))\nabla_2^2 = [\hbar^2 X^4/(2m\pi a^4)\exp(-X(r_1 + r_2)/a)][2/|r_2| - X/a]$$

Agora com a energia potencial:

$$-2e^2/(4\pi\epsilon_0 r_1)[X^3/(\pi a^3)\exp(-X(r_1 + r_2)/a)] = [-e^2 X^3/(2\pi^2 a^3 \epsilon_0 r_1)\exp(-X(r_1 + r_2)/a)]$$

$$-2e^2/(4\pi\epsilon_0 r_2)[X^3/(\pi a^3)\exp(-X(r_1 + r_2)/a)] = [-e^2 X^3/(2\pi^2 a^3 \epsilon_0 r_2)\exp(-X(r_1 + r_2)/a)]$$

Substituindo na equação de Schroedinger os termos relativos ao elétron associado à distância  $r_1$ :

$$\hbar^2 X^4/(2m\pi a^4)\exp(-X(r_1 + r_2)/a)[2/|r_1| - X/a] - e^2 X^3/(2\pi^2 a^3 \epsilon_0 r_1)\exp(-X(r_1 + r_2)/a) = E[X^3/(\pi a^3)\exp(-X(r_1 + r_2)/a)]$$

Eliminado as exponenciais, usando que  $a = (4\pi\hbar^2\epsilon_0) / (me^2)$ , e colocando termos em evidência:

$$= \hbar^2 X^4/(2m\pi a^4)[2/|r_1| - X/a] - e^2 X^3/(2\pi^2 a^3 \epsilon_0 r_1) = E[X^3/(\pi a^3)]$$

$$X^3/(\pi a^3)[\hbar^2 X/(ma|r_1|) - \hbar^2 X^2/(2ma^2) - e^2/(2\pi\epsilon_0 r_1)] = E[X^3/(\pi a^3)]$$

$$E = \hbar^2 X/(ma|r_1|) - \hbar^2 X^2/(2ma^2) - 2\hbar^2/(mar_1)$$

$$E = \hbar^2/(ma)(X/|r_1| - X^2/(2a) - 2/r_1)$$

$$\text{Se } X = 2 \Rightarrow E = -2\hbar^2/(ma^2) = -2\hbar^2/(m)((me^2)^2/(4\pi\hbar^2\epsilon_0)^2) = -me^4/(8\hbar^2\pi^2\epsilon_0^2)$$

Fazendo a mesma operação para  $r_2$  resulta obviamente na mesma energia.

Portanto, considerando apenas a atração dos elétrons pelo núcleo, agora com 2 prótons, e ignorando qualquer influência entre elétrons, a energia do estado fundamental seria simplesmente a soma delas:

$$E_{\text{tot}} = -me^4/(4\hbar^2\pi^2\epsilon_0^2), \text{ ou } 8 \text{ vezes a energia de um elétron do átomo de hidrogênio.}$$

Voltando à equação de Schroedinger, com os termos do potencial explicitados:

$$[(-\hbar^2/(2m))(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2e^2/(4\pi\epsilon_0 r_1) - 2e^2/(4\pi\epsilon_0 r_2) + e^2/(4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|)]\Psi = E\Psi$$

O valor esperado do hamiltoniano é:

$$\langle \Psi | [(-\hbar^2/(2m))(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2e^2/(4\pi\epsilon_0 r_1) - 2e^2/(4\pi\epsilon_0 r_2) + e^2/(4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|)] | \Psi \rangle =$$

$$= \langle \Psi | [(-\hbar^2/(2m))(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2e^2/(4\pi\epsilon_0 r_1) - 2e^2/(4\pi\epsilon_0 r_2)] | \Psi \rangle + \langle \Psi | e^2/(4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|) | \Psi \rangle$$

E substituindo a primeira parte dela com a solução de teste em função de X:

$$[\hbar^2/(ma)(X/|\mathbf{r}_1| - X^2/(2a) - 2/r_1) + \hbar^2/(ma)(X/|\mathbf{r}_2| - X^2/(2a) - 2/r_2) + e^2/(4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)]\Psi = E\Psi \Rightarrow$$

$$[\hbar^2/(ma)((X-2)(1/|\mathbf{r}_1| + 1/|\mathbf{r}_2|) - X^2/a) + e^2/(4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)]\Psi = E\Psi$$

O valor esperado do Hamiltoniano é:

$$[\hbar^2/(ma)((X-2)(\langle 1/|\mathbf{r}_1| \rangle + \langle 1/|\mathbf{r}_2| \rangle) - X^2/a) + e^2/(4\pi\epsilon_0)\langle 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rangle]$$

$\langle 1/|\mathbf{r}| \rangle = 1/a$ , para o átomo de hidrogênio como foi visto [anteriormente](#):

Explicitando o valor de  $a = (4\pi\hbar^2\epsilon_0) / (me^2)$ . Mas nesse modelo a carga do núcleo “sentida” pelo elétron é  $Xe$ , e o termo  $(me^2)$  deve ser substituído por  $(mXe^2)$ . O resultado é coerente com o fato de que o valor esperado para os raios deve ser menor, devido a maior atração pelo núcleo:

$$\langle 1/|\mathbf{r}_1| \rangle = \langle 1/|\mathbf{r}_2| \rangle = X/a$$

Portanto a expressão se torna:

$$[\hbar^2X/(ma^2)(X - 4) + e^2/(4\pi\epsilon_0)\langle 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rangle] \text{ e resta calcular } \langle 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rangle \text{ o que é feito no } \a href="#">\text{anexo 21}. Seu valor é:$$

$$\langle 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rangle = 5/8[X/a]$$

O valor esperado do hamiltoniano será:

$$\langle H \rangle = [\hbar^2X/(ma^2)(X - 4) + e^2/(4\pi\epsilon_0)5/8[X/a]]$$

O objetivo desse valor esperado em função de H é obter seu mínimo, pois como o método variacional superestima a energia, reduzimos esse erro. Podemos ver que o valor para a primeira derivada zero será mínimo, porque é uma equação quadrática em X, com segunda derivada positiva.

$$d\langle H \rangle/dX = 0 \Rightarrow$$

$$[\hbar^2/(ma^2)(2X - 4) + e^2/(4\pi\epsilon_0)[(5/8)/a]] = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2\hbar^2X/(ma) - 4\hbar^2/(ma) + e^2/(4\pi\epsilon_0)(5/8) = 0$$

$$X = [4\hbar^2/(ma) - (5/8)e^2/(4\pi\epsilon_0)] / [2\hbar^2/(ma)]$$

Usando que  $a = (4\pi\hbar^2\epsilon_0) / (me^2)$ ;

$$X = [4\hbar^2/(ma) - (5/8)\hbar^2/(ma)] / [2\hbar^2/(ma)] = [4 - 5/8]/2 = 27/16.$$

A carga efetiva que cada elétron “sente” como atração pelo núcleo é portanto menor que 2. O outro elétron neutraliza parte dessa atração.

Substituindo esse valor para X no valor esperado do hamiltoniano:

$$\langle H \rangle = [\hbar^2 X / (ma^2)(X - 4) + \hbar^2 / (ma) 5/8 [X/a]] =$$

$$= \hbar^2 / (ma^2) [X(X - 4) + (5/8)X]$$

Os termos entre colchetes:

$$[X(X - 4) + (5/8)X] = [X^2 - 4X + 5/8X] = [X^2 - 27/8X]$$

$$[(27/16)^2 - 27/8(27/16)] = (27/16)[27/16 - 27/8] = -(27/16)^2$$

$$\langle H \rangle = -\hbar^2 / (ma^2) [(27/16)^2]$$

$$E_h = -me^4 / (32\hbar^2 \pi^2 \epsilon_0^2) = -\hbar^2 / (2ma^2)$$

$$\langle H \rangle = 2E_h [(27/16)^2] = -729/128 E_h$$

$E_h$  é o estado fundamental do hidrogênio = -13,6 eV=>

$$\langle H \rangle = -77,5 \text{ eV}$$

O valor experimental é -78,975 eV. O valor estimado pelo método variacional foi acima (menos negativo) do real, como era previsto, com uma diferença de apenas 2%.

## Estimativa da energia do estado fundamental da molécula de hidrogênio pelo método variacional.

Para simplificar as coisas vamos considerar essa molécula ionizada, ou seja com os dois prótons e apenas um elétron. Um próton livre tem apenas energia cinética, que é necessariamente positiva, e um átomo de hidrogênio no estado fundamental tem a energia  $E = -13,6$  eV. Se para alguma distância  $R$  entre os prótons, o método indicar uma energia total mais negativa que  $-13,6$  eV, a molécula ionizada se forma, porque a energia do seu estado fundamental será igual ou menor que a estimativa.

O Hamiltoniano do sistema é:

$$H = [(-\hbar^2/(2m_p))(\nabla_{p1}^2 + \nabla_{p2}^2) - (\hbar^2/(2m_e))\nabla_e^2 - e^2/(4\pi\epsilon_0 r_1) - e^2/(4\pi\epsilon_0 r_2) + e^2/(4\pi\epsilon_0 R)]$$

O primeiro termo corresponde à energia cinética dos prótons e o segundo termo à energia cinética do elétron. Em seguida vem os termos relativos à energia potencial de atração entre o elétron e cada próton, e finalmente à repulsão entre os prótons.

Vamos considerar o caso em que a energia cinética dos prótons é muito baixa e pode ser desprezada em relação aos demais termos. Com essa aproximação o Hamiltoniano se torna:

$$H = [-(\hbar^2/(2m_e))\nabla_e^2 - e^2/(4\pi\epsilon_0)(1/r_1 + 1/r_2) + e^2/(4\pi\epsilon_0 R)]$$

De acordo com o método, devemos escolher uma função de teste e determinar o valor esperado do Hamiltoniano para estimar a energia.

Seja  $\Psi_t = A(\Psi_1 + \Psi_2)$ , onde  $\Psi_1(r_1)$  é a autofunção para o estado fundamental do hidrogênio, se não houvesse o próton 2. O mesmo para  $\Psi_2(r_2)$  em relação ao próton 1. Essa técnica é chamada de LCAO, sigla em inglês para combinação linear de orbitais atômicos. O método variacional exige que a função teste seja normalizada, o que vamos fazer em seguida, determinando o valor da constante  $A$ .

$$\int_v \Psi_t^2 dV = |A|^2 \int_v (\Psi_1 + \Psi_2)(\Psi_1 + \Psi_2) dV = |A|^2 [\int_v \Psi_1^2 dV + \int_v \Psi_2^2 dV + 2 \int_v \Psi_1 \Psi_2 dV]$$

As duas primeiras integrais são soluções para o átomo de hidrogênio, portanto já são normalizadas:

$$\int_v \Psi_t^2 dV = |A|^2 [1 + 1 + 2 \int_v \Psi_1 \Psi_2 dV]$$

A integral remanescente, substituindo as soluções normalizadas para o hidrogênio:

$$I = \int_v \Psi_1 \Psi_2 dV = 1/(\pi a^3) \int_v \exp(-(r_1 + r_2)/a) dV$$

Seu valor, calculado no [anexo 22](#) é:  $\exp(-R/a)[1 + R/a + (1/3)(R/a)^2]$

O valor da constante A pode agora ser determinado:

$$1 = \int_V \Psi_t^2 dV = |A|^2 [1 + 1 + 2 \int_V \Psi_1 \Psi_2 dV] = |A|^2 [2 + 2I].$$

$$A = 1 / (2(1 + I))^{(1/2)}$$

Agora estamos prontos para calcular o valor esperado do Hamiltoniano, a partir da função teste devidamente normalizada:

$$\langle \Psi_t | H | \Psi_t \rangle =$$

$$= \langle A(\Psi_1 + \Psi_2) | [- (\hbar^2 / (2m_e)) \nabla_e^2 - e^2 / (4\pi\epsilon_0)(1/r_1 + 1/r_2) + e^2 / (4\pi\epsilon_0 R)] | A(\Psi_1 + \Psi_2) \rangle$$

Tanto  $[-(\hbar^2 / (2m_e)) \nabla_e^2 - e^2 / (4\pi\epsilon_0)(1/r_1)] | \Psi_1 \rangle$  como  $[-(\hbar^2 / (2m_e)) \nabla_e^2 - e^2 / (4\pi\epsilon_0)(1/r_2)] | \Psi_2 \rangle$  são soluções exatas para o átomo do hidrogênio, e resultam no autovalor de energia de seu estado fundamental, que vamos chamar de  $E_1$ .

Portanto:

$$H | \Psi_t \rangle = AE_1 | \Psi_1 \rangle - e^2 / (4\pi\epsilon_0)(1/r_2) A | \Psi_1 \rangle + Ae^2 / (4\pi\epsilon_0 R) | \Psi_1 \rangle + AE_1 | \Psi_2 \rangle - e^2 / (4\pi\epsilon_0)(1/r_1) A | \Psi_2 \rangle + Ae^2 / (4\pi\epsilon_0 R) | \Psi_2 \rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow H | \Psi_t \rangle = E_1 A (| \Psi_1 \rangle + | \Psi_2 \rangle) - e^2 / (4\pi\epsilon_0) A [(1/r_2) | \Psi_1 \rangle + (1/r_1) | \Psi_2 \rangle] + e^2 / (4\pi\epsilon_0 R) A (| \Psi_1 \rangle + | \Psi_2 \rangle)$$

Mas  $A(| \Psi_1 \rangle + | \Psi_2 \rangle)$  é a função normalizada  $| \Psi_t \rangle$ ,

$$H | \Psi_t \rangle = E_1 | \Psi_t \rangle - e^2 / (4\pi\epsilon_0) A [(1/r_2) | \Psi_1 \rangle + (1/r_1) | \Psi_2 \rangle] + e^2 / (4\pi\epsilon_0 R) | \Psi_t \rangle$$

$$\langle \Psi_t | H | \Psi_t \rangle = E_1 + e^2 / (4\pi\epsilon_0 R) - e^2 / (4\pi\epsilon_0) A^2 [\langle \Psi_1 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | (1/r_1) | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_2 | (1/r_1) | \Psi_2 \rangle]$$

As quantidades  $\langle \Psi_1 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle$  e  $\langle \Psi_2 | (1/r_1) | \Psi_2 \rangle$  são iguais dada a simetria da situação. O mesmo para  $\langle \Psi_1 | (1/r_1) | \Psi_2 \rangle$  e  $\langle \Psi_2 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle$ . Assim:

$$\langle H \rangle = E_1 + e^2 / (4\pi\epsilon_0 R) - 2A^2 e^2 / (4\pi\epsilon_0) [\langle \Psi_1 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | (1/r_1) | \Psi_2 \rangle]$$

Os valores esperados:

$$\langle \Psi_1 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle = 1/R - (1/a + 1/R) \exp(-2R/a)$$

$$\langle \Psi_1 | (1/r_1) | \Psi_2 \rangle = \exp(-R/a) (1/a + R/a^2)$$

são calculados nos [anexos 23](#) e [24](#).

$$\langle H \rangle = E_1 + e^2 / (4\pi\epsilon_0 R) - 2A^2 e^2 / (4\pi\epsilon_0) [1/R - (1/a + 1/R) \exp(-2R/a) + \exp(-R/a) (1/a + R/a^2)]$$



Entrando com o valor de  $A^2$ : e substituindo  $e^2/(4\pi\epsilon_0)$  por  $-2aE_1$

$$\langle H \rangle = E_1(1 - 2a/R + (2/(1+I))a[1/R - (1/a + 1/R)\exp(-2R/a) + \exp(-R/a)(1/a + R/a^2)])$$

A expressão pode ser melhor analisada se colocada em função de  $R/a$ :

$$\langle H \rangle = E_1(1 - 2/(R/a) + (2/(1+I))[1/(R/a) - (1 + 1/(R/a))\exp(-2R/a) + \exp(-R/a)(1 + R/a)])$$

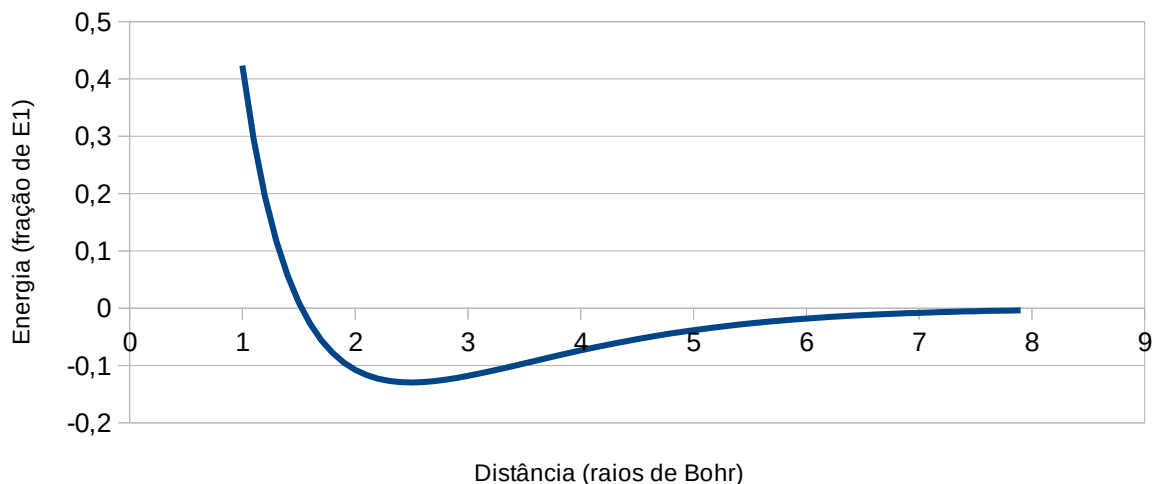
(Lembrando que  $I = \exp(-R/a)[1 + R/a + (1/3)(R/a)^2]$ ) e  $E_1 = -13.6$  eV, é a energia do estado fundamental do hidrogênio.

Se toda a expressão que multiplica  $E_1$  for menor que 1,  $\langle H \rangle$  será menos negativo (ou até positivo) portanto maior que  $E_1$  e pode ser que não haja formação da molécula, (embora não se possa garantir, já que o estado fundamental do sistema é igual ou menor que o valor esperado de  $H$ ). Mas se, para algum  $R$ , a expressão for maior que 1, tornando  $\langle H \rangle$  mais negativo e portanto menor que  $E_1$ , seguramente haverá a formação da molécula.

O gráfico abaixo mostra a redução de energia em função da distância entre os núcleos. A uma distância de aproximadamente 2.4 raios de Bohr essa redução chega a mais de 10% em relação à energia do estado fundamental do hidrogênio. Esse ponto de mínimo é a posição de equilíbrio entre os núcleos da molécula.

### Energia x Distância entre núcleos

#### Molécula de Hidrogênio



## Anexo 1

$I = \int_{-a}^a \exp(-ax^2) dx = \int_{-a}^a \exp(-ay^2) dy$ , já que apenas trocamos o nome da variável.

$$I^2 = \left( \int_{-a}^a \exp(-ax^2) dx \right) \left( \int_{-a}^a \exp(-ay^2) dy \right) = \int_{-a}^a \int_{-a}^a \exp(-a(x^2+y^2)) dx dy$$

Uma outra integral semelhante pode ser feita em coordenadas polares:

$$J^2 = \int_0^a \int_0^{2\pi} \exp(-a(r^2)) dr \cdot r d\theta$$

As duas integrais calculam o volume sob uma função em forma de sino, com centro e altura máxima em (0,0). Na primeira, o domínio da função é um quadrado, e na segunda um círculo. Como a função tende rapidamente a zero a medida que “a” cresce, a diferença entre as 2 integrais tende a zero.

Na segunda integral, a integral em  $\theta = 2\pi$ , e a integral em  $r$  é facilmente obtida como

$$-(1/(2a)) \exp(-a(r^2)) \Big|_0^\infty = 0 - (-1/(2a)) = 1/(2a)$$

Portanto  $J^2 = I^2 = \pi/a$ , ou  $I = (\pi/a)^{(1/2)}$

## Anexo 2

Demonstração que:  $\int_{-\infty}^{+\infty} (\mathbf{a}^+ \Psi_n)^2 dx = \langle \Psi_n | \mathbf{a}^- \mathbf{a}^+ | \Psi_n \rangle$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} (\mathbf{a}^+ \Psi_n)^2 dx &= 1/(2m)((-i\hbar\partial/\partial x + im\omega x)\Psi_n)^* ((-i\hbar\partial/\partial x + im\omega x)\Psi_n) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} 1/(2m)(-i\hbar\partial\Psi_n/\partial x + im\omega x\Psi_n)^* (-i\hbar\partial\Psi_n/\partial x + im\omega x\Psi_n) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} 1/(2m)(i\hbar(\partial\Psi_n/\partial x)^* - im\omega x\Psi_n^*)(-i\hbar\partial\Psi_n/\partial x + im\omega x\Psi_n) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \hbar^2/(2m)(\partial\Psi_n^*/\partial x)(\partial\Psi_n/\partial x) + (1/2)m\omega^2 x^2 \Psi_n^* \Psi_n - (1/2)\hbar\omega x(\Psi_n^* \partial\Psi_n/\partial x) - \\ &\quad (1/2)\hbar\omega x(\Psi_n \partial\Psi_n^*/\partial x) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \hbar^2/(2m)(\partial\Psi_n^*/\partial x)(\partial\Psi_n/\partial x) + (1/2)m\omega^2 x^2 \Psi_n^* \Psi_n - (1/2)\hbar\omega x(\Psi_n^* \partial\Psi_n/\partial x + \\ &\quad \Psi_n \partial\Psi_n^*/\partial x) dx = \\ &= \hbar^2/(2m)(\partial\Psi_n/\partial x)^*(\partial\Psi_n/\partial x) + (1/2)m\omega^2 x^2 \Psi_n^* \Psi_n - (1/2)\hbar\omega x \partial(\Psi_n^* \Psi_n)/\partial x dx \end{aligned}$$

Aplicando integração por partes no primeiro e último termo:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \hbar^2/(2m)[(\partial(\partial\Psi_n/\partial x)\Psi_n^*)/dx - \Psi_n^* \partial^2\Psi_n/\partial x^2 + (1/2)m\omega^2 x^2 \Psi_n^* \Psi_n - [\partial(x(\Psi_n^* \Psi_n))/\partial x - (1/2)\hbar\omega \Psi_n^* \Psi_n] dx$$

O valor dos produtos  $\partial\Psi_n/\partial x)\Psi_n^*$  e  $x(\Psi_n^* \Psi_n)$  vão a zero em  $-\infty$  e  $+\infty$ , logo podem ser descartados.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} -\hbar^2/(2m)\Psi_n^* \partial^2\Psi_n/\partial x^2 + (1/2)m\omega^2 x^2 \Psi_n^* \Psi_n + (1/2)\hbar\omega \Psi_n^* \Psi_n dx = \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* [-\hbar^2/(2m)\partial^2/\partial x^2 + (1/2)m\omega^2 x^2 + (1/2)\hbar\omega] \Psi_n dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^* \mathbf{a}^- \mathbf{a}^+ \Psi_n dx = \\ = \langle \Psi_n | \mathbf{a}^- \mathbf{a}^+ | \Psi_n \rangle \end{aligned}$$

### Anexo 3

Qualquer função periódica pode ser expressa como uma série de Fourier, na forma:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n \exp(i2\pi n x/P), \text{ onde } P \text{ é o período de oscilação.}$$

Para obter os valores dos coeficientes, para algum  $n$  determinado, digamos  $n=m$ , multiplica-se ambos os lados da equação por  $\exp(-i2\pi m x/P)$ .

$$\exp(-i2\pi m x/P) f(x) = \exp(-i2\pi m x/P) \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n \exp(i2\pi n x/P)$$

$$\begin{aligned} \text{Para qualquer termo onde } n < m \text{ no somatório: } & \exp(-i2\pi m x/P) c_n \exp(i2\pi n x/P) = \\ & = c_n \exp(i2\pi(n-m)x/P), \end{aligned}$$

Devido ao fato de que a integral de uma função harmônica ao longo do período é zero, todos os termos onde  $n < m$  se anulam, quando se integra os dois lados da equação, e quando  $n=m \Rightarrow$  as exponenciais se cancelam sobrando  $c_m$ .

$$\int_{-P/2}^{P/2} \exp(-i2\pi m x/P) f(x) dx = c_m \int_{-P/2}^{P/2} \exp(-i2\pi m x/P) dx \Rightarrow c_m = (1/P) \int_{-P/2}^{P/2} \exp(-i2\pi m x/P) f(x) dx.$$

Renomeando agora  $k = 2\pi n/P$ ,  $\Delta k = 2\pi/P$  será o incremento de  $k$  quando  $n$  aumenta de uma unidade. Definimos também  $F(k) = \int_{-P/2}^{P/2} \exp(-ikx) f(x) dx = \sqrt{2/\pi} c_n P/2$

O somatório da série de Fourier, com essas mudanças de variáveis se torna:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n \exp(i2\pi n x/P) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_n \exp(ikx) = (1/\sqrt{2/\pi}) \sum_{-\infty}^{+\infty} (k/n) F(k) \exp(ikx)$$

Substituindo  $k/n$  por  $\Delta k$ ,

$$f(x) = (1/\sqrt{2/\pi}) \sum_{-\infty}^{+\infty} F(k) \exp(ikx) \Delta k,$$

A integral deduzida para o cálculo dos coeficientes, após as mesmas mudanças de variável:

$$c_m = (1/P) \int_{-P/2}^{P/2} \exp(-i2\pi m x/P) f(x) dx \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2/P F(k) / \sqrt{2/\pi} = (1/P) \int_{-P/2}^{P/2} \exp(-ikx) f(x) dx \Rightarrow$$

$$\Rightarrow F(k) = (1/\sqrt{2/\pi}) \int_{-P/2}^{P/2} \exp(-ikx) f(x) dx$$

Quando o período  $P$  tende a infinito, como  $\Delta k = 2\pi/P$  o somatório tende à integral:

$$f(x) = (1/\sqrt{2\pi}) \sum_{-\infty}^{+\infty} F(k) \exp(ikx) \Delta k \rightarrow (1/\sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} F(k) \exp(ikx) dk$$

e a integral  $F(k) = (1/\sqrt{2\pi}) \int_{-p/2}^{p/2} \exp(-ikx) f(x) dx$  tende evidentemente a:

$$F(k) = (1/\sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ikx) f(x) dx$$

#### Anexo 4

Suponhamos que  $\Psi(x,0)$  satisfaz a equação de Schroedinger e é normalizada.  $-\infty$  a  $+\infty$  não deve variar com o tempo:

$$d \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx \right] / dt = 0 \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} [d[\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)] / dt] dx = 0 \Rightarrow$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [\Psi^*(x,t)d\Psi(x,t)/dt + \Psi(x,t)d\Psi^*(x,t)/dt] dx = 0$$

Como por hipótese  $\Psi$  satisfaz a equação de Schroedinger para partícula livre:

$$i\hbar d\Psi(x,t)/dt = -\hbar^2/(2m)\partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 \Rightarrow \Psi^*(x,t)d\Psi(x,t)/dt = i\hbar/(2m)\Psi^*(x,t)\partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2$$

Já  $\Psi(x,t)d\Psi^*(x,t)/dt$  é o complexo conjugado:  $-i\hbar/(2m)\Psi(x,t)\partial^2\Psi^*(x,t)/\partial x^2$

$$\text{Logo: } \int_{-\infty}^{+\infty} [\Psi^*(x,t)\partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 - \Psi(x,t)\partial^2\Psi^*(x,t)/\partial x^2] dx = 0$$

Integrando por partes:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 dx = \Psi^*(x,t)\partial\Psi(x,t)/\partial x - \int_{-\infty}^{+\infty} (\partial\Psi^*(x,t)/\partial x)(\partial\Psi(x,t)/\partial x) dx$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,t)\partial^2\Psi^*(x,t)/\partial x^2 dx = \Psi(x,t)\partial\Psi^*(x,t)/\partial x - \int_{-\infty}^{+\infty} (\partial\Psi^*(x,t)/\partial x)(\partial\Psi(x,t)/\partial x) dx$$

Subtraindo as expressões temos:

$\Psi^*(x,t)\partial\Psi(x,t)/\partial x - \Psi(x,t)\partial\Psi^*(x,t)/\partial x$ , portanto:

$$d \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx \right] / dt = 0 \Rightarrow [\Psi^*(x,t)\partial\Psi(x,t)/\partial x - \Psi(x,t)\partial\Psi^*(x,t)/\partial x]_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

A equação é satisfeita se  $\Psi(x,t)$  tender a zero\* em  $-\infty$  e  $+\infty$ :

Sabemos que  $\Psi(x,0)$  satisfaz essa condição, senão não seria normalizável, e

$$\text{Como } \Psi(x,t) = (1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} f(k)\exp(i(kx - \hbar k^2/(2m)t))dk, =$$

$$(1 / \sqrt{2\pi}) \int_{-\infty}^{+\infty} f(k)\exp(ikx)\exp(-i\hbar k^2/(2m)t)dk,$$

e a segunda exponencial é uma função limitada dentro de um círculo no plano complexo de raio 1, o fato de  $\Psi(x,0) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(k)\exp(ikx)dk$  tender a zero quando  $x$  tende a infinito obriga  $\Psi(x,t)$  também tender a zero.

(\*) A derivada também deve tender a zero, mas isso é garantido porque:

$\partial\Psi(x,t)/\partial x = \lim_{(\Delta x \rightarrow \infty)} [\Psi(x+\Delta x,t) - \Psi(x,t)] / \Delta x = 0$ , pois para qualquer  $\Delta x$  dado, o numerador tende a zero quando  $x \rightarrow \infty$ .

## Anexo 5

### Laplaciano em coordenadas esféricas

O método para obtenção do laplaciano em coordenadas esféricas usado aqui emprega conceitos de geometria diferencial, como os símbolos de Christoffel.

Quando usamos coordenadas cartesianas, podemos obter qualquer distância entre 2 pontos sabendo suas coordenadas, através do teorema de Pitágoras:

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 \text{ para 2 dimensões.}$$

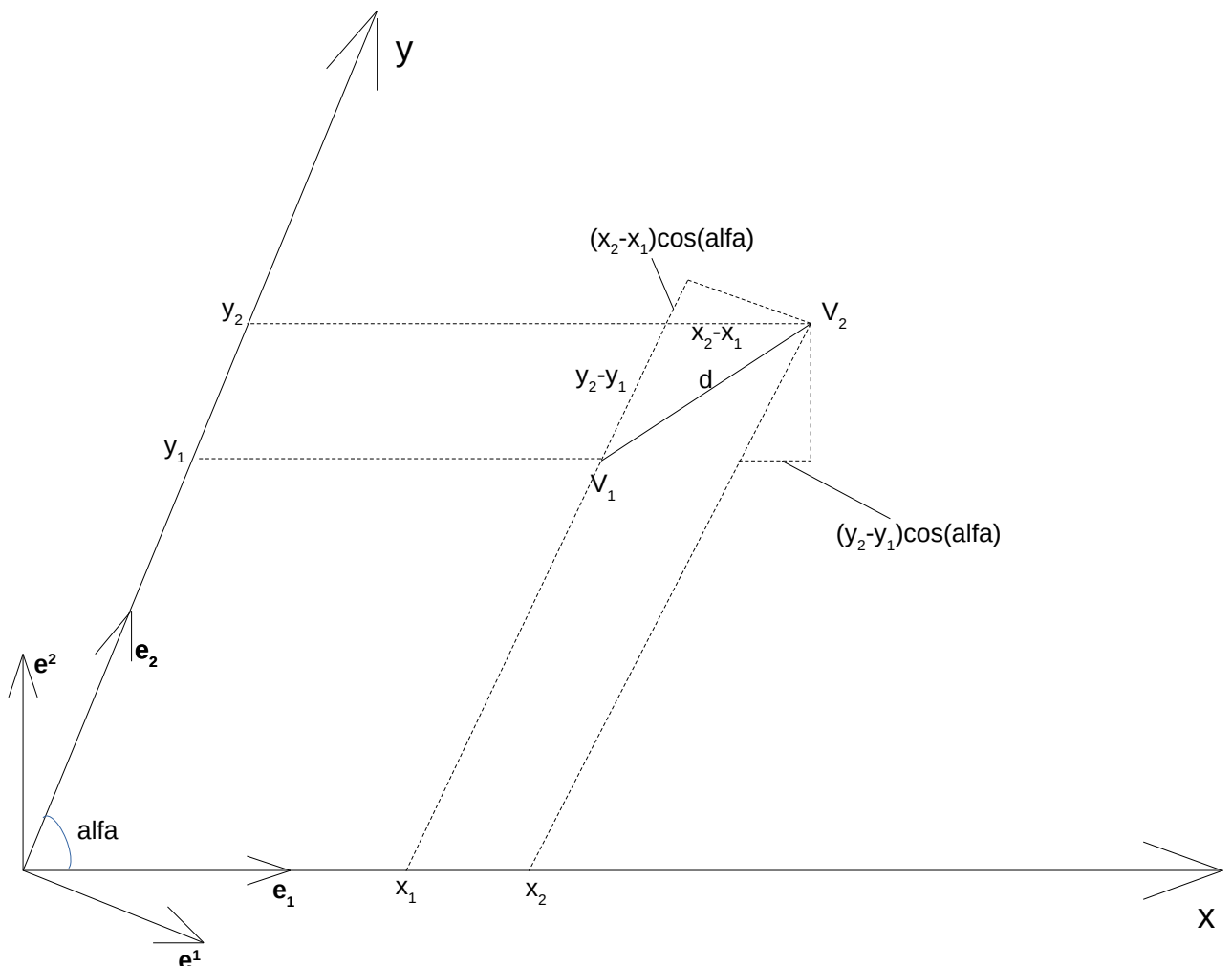
Considerando os pontos como vetores que partem da origem:  $\mathbf{V}_1 = (x_1, y_1)$  e  $\mathbf{V}_2 = (x_2, y_2)$ , a distância ao quadrado expressa o produto escalar do vetor diferença em relação a si próprio:

$$d^2 = (\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1) \cdot (\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1) = [(x_2 - x_1), (y_2 - y_1)] [(x_2 - x_1), (y_2 - y_1)] = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2$$

Aqui,  $x_1$  e  $y_1$  são as componentes de  $\mathbf{V}_1$  e  $x_2$  e  $y_2$  são as componentes de  $\mathbf{V}_2$ .

$x_2 - x_1$  e  $y_2 - y_1$  são as componentes de  $\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1$ . Essas componentes são as projeções dos vetores nos eixos coordenados.

Examinemos agora um sistema de coordenadas em que os 2 eixos  $x$  e  $y$  não sejam ortogonais, mas tenham um ângulo  $\alpha$  entre si



Em primeiro lugar devemos determinar as coordenadas dos vetores de base,  $\mathbf{e}_1$  e  $\mathbf{e}_2$ . Um ponto representado como  $P = [X, Y]$  em coordenadas cartesianas, será  $P(x, y) = [x + y\cos(\alpha), y\sin(\alpha)]$  como função das coordenadas oblíquas  $x$  e  $y$ .

$$\mathbf{e}_1 = \partial P / \partial x = [1, 0] \text{ e } \mathbf{e}_2 = \partial P / \partial y = [\cos(\alpha), \sin(\alpha)]$$

$d = \Delta \mathbf{V} = a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2$  já que qualquer vetor pode ser expresso como uma combinação linear de seus vetores de base. Ao contrário das coordenadas cartesianas entretanto,  $a_1$  e  $a_2$  não são as projeções de  $\Delta \mathbf{V}$  nos eixos. Essas são  $\Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_1 = \Delta x + \Delta y \cos(\alpha)$  e  $\Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_2 = \Delta y + \Delta x \sin(\alpha)$ .

Se definirmos 2 vetores  $\mathbf{e}^1$  e  $\mathbf{e}^2$  tais que:  $\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}^1 = \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}^2 = 1$  e  $\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}^2 = \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}^1 = 0$ , temos que:  $\Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^1 = [a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2] \cdot \mathbf{e}^1 = a_1$  e  $\Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^2 = [a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2] \cdot \mathbf{e}^2 = a_2$ .

Mas  $\Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_1 = \Delta x + \Delta y \cos(\alpha) \Rightarrow [a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2] \cdot \mathbf{e}_1 = a_1 + a_2 \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_1 = a_1 + a_2 \cos(\alpha)$ . Como  $\alpha$  é arbitrário,  $a_1 = \Delta x$  e  $a_2 = \Delta y$ .

Portanto  $\Delta \mathbf{V}$  pode ser expresso por meio das projeções nos chamados vetores recíprocos  $\mathbf{e}^1$  e  $\mathbf{e}^2$ . As componentes  $a_1 = \Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^1$  e  $a_2 = \Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^2$  são chamados de componentes contravariantes de  $\Delta \mathbf{V}$ .

Por outro lado,  $\Delta \mathbf{V}$  também pode ser expresso como uma combinação linear da base recíproca  $\mathbf{e}^1$  e  $\mathbf{e}^2$

$$\Delta \mathbf{V} = b_1 \mathbf{e}^1 + b_2 \mathbf{e}^2$$

$$\Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_1 = \Delta x + \Delta y \cos(\alpha) = [b_1 \mathbf{e}^1 + b_2 \mathbf{e}^2] \cdot \mathbf{e}_1 = b_1$$

$$\Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_2 = \Delta y + \Delta x \sin(\alpha) = [b_1 \mathbf{e}^1 + b_2 \mathbf{e}^2] \cdot \mathbf{e}_2 = b_2$$

Os componentes de  $\Delta \mathbf{V}$  na base recíproca são as projeções nos eixos da base principal! São chamados componentes covariantes de  $\Delta \mathbf{V}$ .

Usando o fato de que  $\Delta \mathbf{V}$  pode ser expressado em componentes covariantes ou contravariantes:

$$d^2 = \Delta \mathbf{V}^2 = [a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2] \cdot [b_1 \mathbf{e}^1 + b_2 \mathbf{e}^2]. \text{ Como os produtos escalares dos vetores principais com os recíprocos são 1 ou 0 } \Rightarrow \Delta \mathbf{V}^2 = a_1 b_1 + a_2 b_2 = \Delta x [\Delta x + \Delta y \cos(\alpha)] + \Delta y [\Delta y + \Delta x \sin(\alpha)] = \Delta x^2 + \Delta y^2 + 2 \Delta x \Delta y \cos(\alpha).$$

Os produtos escalares  $\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2$ ,  $\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_1$ , e  $\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_2$  recebem o nome de tensor métrico  $\mathbf{g}$ , onde  $g_{ij} = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j$



Vimos que as componentes covariantes  $b_1 = \Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_1$  e  $b_2 = \Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_2$ . Se expressarmos  $\Delta \mathbf{V}$  com suas componentes contravariantes:

$$b_1 = \Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_1 = [a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2] \cdot \mathbf{e}_1 = a_1 \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_1 = g_{11} a_1 + g_{21} a_2$$

$$b_2 = \Delta \mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_2 = [a_1 \mathbf{e}_1 + a_2 \mathbf{e}_2] \cdot \mathbf{e}_2 = a_1 \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 + a_2 \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_2 = g_{12} a_1 + g_{22} a_2$$

Ou seja, os componentes covariantes podem ser obtidos a partir do tensor métrico, e a expressão para  $d^2 = \Delta \mathbf{V}^2$  pode conter apenas as componentes contravariantes.

$d^2 = \Delta \mathbf{V}^2 = \Delta V^i g_{ij} \Delta V^j$  onde o índice superescrito designa componentes contravariantes.

O vetor em coordenadas covariantes recebe um índice subscrito  $\Delta V_i$ .

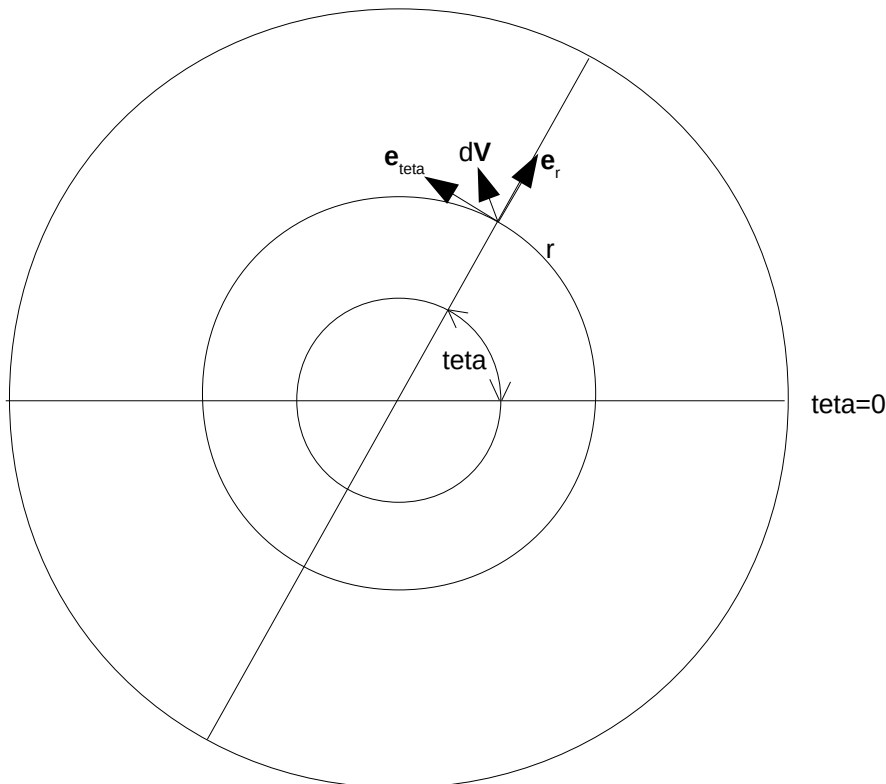
O tensor métrico pode ser expresso como uma matriz, que é simétrica e inversível.

Podemos determinar também as coordenadas contravariantes de um vetor covariante usando essa inversa:

$$\Delta V_i = g_{ij} \Delta V^j \Rightarrow [g_{ij}]^{-1} \Delta V_i = [g_{ij}]^{-1} g_{ij} \Delta V^j \Rightarrow \Delta V^j = [g_{ij}]^{-1} \Delta V_i$$

$[g_{ij}]^{-1}$  é chamada por convenção por  $g^{ij}$ , e  $\Delta V^i = g^{ij} \Delta V_j$

Nesse exemplo as componentes do tensor métrico são constantes, mas num caso mais geral eles podem ser uma função das coordenadas. Nesse caso o  $\Delta \mathbf{V}$  deve ser tratado como o infinitesimal  $d\mathbf{V}$ . É o que acontece com as coordenadas polares no plano.



Da mesma forma, devemos determinar as coordenadas dos vetores de base. Um ponto representado como  $P = [X, Y]$  em coordenadas cartesianas, será  $P(r, \theta) = [r \cos(\theta), r \sin(\theta)]$  como função das coordenadas polares  $r$  e  $\theta$ .

$$\mathbf{e}_r = \partial P / \partial r = [\cos(\theta), \sin(\theta)] \text{ e } \mathbf{e}_\theta = \partial P / \partial \theta = [-r \sin(\theta), r \cos(\theta)]$$

Como se pode ver, essa base é ortogonal, mas não ortonormal. De forma análoga, definimos vetores recíprocos  $\mathbf{e}^r$  e  $\mathbf{e}^\theta$  tais que:

$$\mathbf{e}^r \cdot \mathbf{e}_r = \mathbf{e}^\theta \cdot \mathbf{e}_\theta = 1 \text{ e } \mathbf{e}^r \cdot \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}^\theta \cdot \mathbf{e}_r = 0.$$

$$\mathbf{e}^r = [\cos(\theta), \sin(\theta)] = \mathbf{e}_r \text{ e } \mathbf{e}^\theta = (1/r)[- \sin(\theta), \cos(\theta)] = \mathbf{e}_\theta / r^2$$

Expressando o vetor em coordenadas contravariantes:

$$d\mathbf{V}^i = (d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^r) \mathbf{e}_r + (d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^\theta) \mathbf{e}_\theta.$$

$$d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^r = dr \text{ e } d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^\theta = r d\theta / r = d\theta$$

$$d\mathbf{V}^i = dr \mathbf{e}_r + d\theta \mathbf{e}_\theta$$

Expressando o vetor em sua base recíproca (componentes covariantes):

$$d\mathbf{V}_i = (d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_r) \mathbf{e}^r + (d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_\theta) \mathbf{e}^\theta$$

$$d\mathbf{V}_i = ((dr \mathbf{e}_r + d\theta \mathbf{e}_\theta) \cdot \mathbf{e}_r) \mathbf{e}^r + ((dr \mathbf{e}_r + d\theta \mathbf{e}_\theta) \cdot \mathbf{e}_\theta) \mathbf{e}^\theta = dr \mathbf{e}^r + r^2 d\theta \mathbf{e}^\theta$$

$$d\mathbf{V}^2 = d\mathbf{V}^i d\mathbf{V}_i = [dr \mathbf{e}_r + d\theta \mathbf{e}_\theta][dr \mathbf{e}^r + r^2 d\theta \mathbf{e}^\theta] = dr^2 + r^2 d\theta^2$$

$$\text{O tensor métrico é } g_{rr} = \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_r = 1; \quad g_{r\theta} = \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_\theta = 0; \quad g_{\theta r} = \mathbf{e}_\theta \cdot \mathbf{e}_r = 0; \quad g_{\theta\theta} = \mathbf{e}_\theta \cdot \mathbf{e}_\theta = r^2$$

Suponhamos que  $\mathbf{V}$  é o gradiente de uma função  $f$ . Em coordenadas cartesianas:

$\text{Grad } f = (\partial f / \partial x, \partial f / \partial y)$ . Para converter em coordenadas polares, aplicamos a regrada cadeia:

$$\partial f / \partial r = (\partial f / \partial x)(\partial x / \partial r) + (\partial f / \partial y)(\partial y / \partial r) = (\text{grad } f) \cdot \mathbf{e}_r$$

$$\partial f / \partial \theta = (\partial f / \partial x)(\partial x / \partial \theta) + (\partial f / \partial y)(\partial y / \partial \theta) = (\text{grad } f) \cdot \mathbf{e}_\theta$$

Portanto,  $\partial f / \partial r$  e  $\partial f / \partial \theta$  são componentes covariantes, por serem projeções nos vetores base principais.

Para obter os componentes contravariantes,  $F^r$  e  $F^\theta$

$$F^r = g^{rr} \partial f / \partial r + g^{r\theta} \partial f / \partial \theta = \partial f / \partial r \text{ e } F^\theta = g^{\theta r} \partial f / \partial r + g^{\theta\theta} \partial f / \partial \theta = (1/r^2) \partial f / \partial \theta$$

A divergência é obtida por meio da derivada covariante, que leva em conta que os vetores de base também variam, quando se derivam as componentes do vetor:

$$\partial F^r / \partial r + F^r \Gamma^r_{rr} + F^\theta \Gamma^r_{\theta r} + (\partial F^\theta / \partial \theta) + F^r \Gamma^\theta_{r\theta} + F^\theta \Gamma^\theta_{\theta\theta}$$

Os símbolos de Christoffel  $\Gamma$  são funções das componentes do tensor métrico.

$$\Gamma^r_{rr} = g^{rr} / 2 [\partial g_{rr} / \partial r + \partial g_{rr} / \partial r - \partial g_{rr} / \partial r] = 0, \text{ já que } g_{rr} = \text{é constante.}$$

$$\Gamma^r_{\theta r} = g^{rr} / 2 [\partial g_{r\theta} / \partial r + \partial g_{rr} / \partial \theta - \partial g_{r\theta} / \partial r] = 0, \text{ já que } g_{rr} = \text{é constante.}$$

$$\Gamma^\theta_{r\theta} = g^{\theta\theta} / 2 [\partial g_{\theta\theta} / \partial r + \partial g_{\theta r} / \partial \theta - \partial g_{r\theta} / \partial \theta] = (1 / (2r^2)) [2r] = 1/r$$

$$\Gamma^\theta_{\theta\theta} = g^{\theta\theta} / 2 [\partial g_{\theta\theta} / \partial \theta + \partial g_{\theta\theta} / \partial \theta - \partial g_{\theta\theta} / \partial \theta] = 0, \text{ já que } g_{\theta\theta} \text{ só é função de } r.$$

$$\text{Logo: } \text{div } F = \partial F^r / \partial r + (\partial F^\theta / \partial \theta) + F^r / r = \partial(\partial f / \partial r) / \partial r + \partial[(1/r^2) \partial f / \partial \theta] / \partial \theta + (\partial f / \partial r) / r \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{O Laplaciano de } f = \Delta f = \partial^2 f / \partial r^2 + (1/r^2) \partial^2 f / \partial \theta^2 + (1/r) \partial f / \partial r$$

Finalmente usaremos o mesmo método para obter a expressão do laplaciano em coordenadas esféricas:

Um ponto representado como  $P = [X, Y, Z]$  em coordenadas cartesianas, será  $P(r, \theta, \varphi) = [r \text{sen}(\theta) \cos(\varphi), r \text{sen}(\theta) \text{sen}(\varphi), r \cos(\theta)]$  como função das coordenadas polares  $r$  e  $\theta$  e  $\varphi$ .

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_r &= \partial P / \partial r = [\text{sen}(\theta) \cos(\varphi), \text{sen}(\theta) \text{sen}(\varphi), \cos(\theta)] & \mathbf{e}_\theta &= \partial P / \partial \theta \\ &= [r \cos(\theta) \cos(\varphi), r \cos(\theta) \text{sen}(\varphi), -r \text{sen}(\theta)] & \mathbf{e}_\varphi &= \partial P / \partial \varphi = [- \\ & r \text{sen}(\theta) \text{sen}(\varphi), r \text{sen}(\theta) \cos(\varphi), 0] \end{aligned}$$

Como se pode ver, essa base é ortogonal, mas não ortonormal. De forma análoga, definiremos vetores recíprocos  $\mathbf{e}^r, \mathbf{e}^\theta$  e  $\mathbf{e}^\varphi$  tais que:

$$\mathbf{e}^r \cdot \mathbf{e}_r = \mathbf{e}^\theta \cdot \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}^\varphi \cdot \mathbf{e}_\varphi = 1 \text{ e } \mathbf{e}^r \cdot \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}^r \cdot \mathbf{e}_\varphi = \mathbf{e}^\theta \cdot \mathbf{e}_r = \mathbf{e}^\theta \cdot \mathbf{e}_\varphi = \mathbf{e}^\varphi \cdot \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}^\varphi \cdot \mathbf{e}_r = 0.$$

$$\begin{aligned} \mathbf{e}^r &= [\text{sen}(\theta) \cos(\varphi), \text{sen}(\theta) \text{sen}(\varphi), \cos(\theta)] = \mathbf{e}_r & \mathbf{e}^\theta &= (1/r) \\ [\cos(\theta) \cos(\varphi), \cos(\theta) \text{sen}(\varphi), -\text{sen}(\theta)] &= \mathbf{e}_\theta / r^2 & \mathbf{e}^\varphi &= (1 / (r \text{sen}(\theta))) [- \\ \text{sen}(\varphi), \cos(\varphi), 0] &= \mathbf{e}_\varphi / (r^2 \text{sen}^2(\theta)) \end{aligned}$$

Expressando o vetor em coordenadas contravariantes:

$$d\mathbf{V}^i = (d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^r) \mathbf{e}_r + (d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^\theta) \mathbf{e}_\theta + (d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^\varphi) \mathbf{e}_\varphi.$$

$$d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^r = dr, \quad d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^\theta = r d_\theta / r = d_\theta \text{ e } d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}^\varphi = r \text{sen}(\theta) d_\varphi / (r \text{sen}(\theta)) = d_\varphi$$

$$d\mathbf{V}^i = dr \mathbf{e}_r + d_\theta \mathbf{e}_\theta + d_\varphi \mathbf{e}_\varphi$$

Expressando o vetor em sua base recíproca (componentes covariantes):

$$d\mathbf{V}_i = (d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_r) \mathbf{e}^r + (d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_\theta) \mathbf{e}^\theta + (d\mathbf{V} \cdot \mathbf{e}_\varphi) \mathbf{e}^\varphi$$

$$d\mathbf{V}_i = ((d\mathbf{r}\mathbf{e}_r + d\theta\mathbf{e}_\theta + d\varphi\mathbf{e}_\varphi) \cdot \mathbf{e}_r) \mathbf{e}^r + ((d\mathbf{r}\mathbf{e}_r + d\theta\mathbf{e}_\theta + d\varphi\mathbf{e}_\varphi) \cdot \mathbf{e}_\theta) \mathbf{e}^\theta + ((d\mathbf{r}\mathbf{e}_r + d\theta\mathbf{e}_\theta + d\varphi\mathbf{e}_\varphi) \cdot \mathbf{e}_\varphi) \mathbf{e}^\varphi = dr\mathbf{e}^r + r^2 d\theta\mathbf{e}^\theta + r^2 \sin^2(\theta) d\varphi\mathbf{e}^\varphi$$

$$dV^2 = d\mathbf{V}_i d\mathbf{V}_i = [dr\mathbf{e}_r + d\theta\mathbf{e}_\theta + d\varphi\mathbf{e}_\varphi][dr\mathbf{e}^r + r^2 d\theta\mathbf{e}^\theta + r^2 \sin^2(\theta) d\varphi\mathbf{e}^\varphi] = dr^2 + r^2 d\theta^2 + r^2 \sin^2(\theta) d\varphi^2$$

Os termos fora da diagonal do tensor métrico são zero, e  $g_{rr} = \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_r = 1$ ;  $g_{\theta\theta} = \mathbf{e}_\theta \cdot \mathbf{e}_\theta = r^2$  e  $g_{\varphi\varphi} = \mathbf{e}_\varphi \cdot \mathbf{e}_\varphi = r^2 \sin^2(\theta)$

Grad  $f = (\partial f/\partial x, \partial f/\partial y, \partial f/\partial z)$ . Para converter em coordenadas polares, aplicamos a regra da cadeia:

$$\begin{aligned} \partial f/\partial r &= (\partial f/\partial x)(\partial x/\partial r) + (\partial f/\partial y)(\partial y/\partial r) + (\partial f/\partial z)(\partial z/\partial r) = (\text{grad } f) \cdot \mathbf{e}_r & \partial f/\partial \theta \\ &= (\partial f/\partial x)(\partial x/\partial \theta) + (\partial f/\partial y)(\partial y/\partial \theta) + (\partial f/\partial z)(\partial z/\partial \theta) = (\text{grad } f) \cdot \mathbf{e}_\theta & \partial f/\partial \varphi = (\partial f/\partial x)(\partial x/\partial \varphi) \\ &+ (\partial f/\partial y)(\partial y/\partial \varphi) + (\partial f/\partial z)(\partial z/\partial \varphi) = (\text{grad } f) \cdot \mathbf{e}_\varphi \end{aligned}$$

Portanto,  $\partial f/\partial r$ ,  $\partial f/\partial \theta$  e  $\partial f/\partial \varphi$  são componentes covariantes, por serem projeções nos vetores base principais.

Para obter as componentes contravariantes:  $F^r$ ,  $F^\theta$  e  $F^\varphi$

$$F^r = g^{rr} \partial f/\partial r + g^{r\theta} \partial f/\partial \theta + g^{r\varphi} \partial f/\partial \varphi = \partial f/\partial r$$

$$F^\theta = g^{\theta r} \partial f/\partial r + g^{\theta\theta} \partial f/\partial \theta + g^{\theta\varphi} \partial f/\partial \varphi = (1/r^2) \partial f/\partial \theta$$

$$F^\varphi = g^{\varphi r} \partial f/\partial r + g^{\varphi\theta} \partial f/\partial \theta + g^{\varphi\varphi} \partial f/\partial \varphi = (1/(r^2 \sin^2(\theta))) \partial f/\partial \varphi$$

A divergência é obtida por meio da derivada covariante, que leva em conta que os vetores de base também variam, quando se derivam as componentes:

$$\begin{aligned} \text{div} F &= \partial F^r/\partial r + F^r \Gamma^r_{rr} + F^\theta \Gamma^r_{\theta r} + F^\varphi \Gamma^r_{\varphi r} + (\partial F^\theta/\partial \theta) + F^r \Gamma^\theta_{r\theta} + F^\theta \Gamma^\theta_{\theta\theta} + F^\varphi \Gamma^\theta_{\varphi\theta} \\ &+ \partial F^\varphi/\partial \varphi + F^r \Gamma^\varphi_{r\varphi} + F^\theta \Gamma^\varphi_{\theta\varphi} + F^\varphi \Gamma^\varphi_{\varphi\varphi} \end{aligned}$$

$$\Gamma^r_{rr} = g^{rr}/2[\partial g_{rr}/\partial r + \partial g_{rr}/\partial r - \partial g_{rr}/\partial r] = 0, \text{ já que } g_{rr} = \text{é constante.}$$

$$\Gamma^r_{\theta r} = g^{rr}/2[\partial g_{r\theta}/\partial r + \partial g_{r\theta}/\partial \theta - \partial g_{r\theta}/\partial r] = 0, \text{ já que } g_{r\theta} = \text{é constante.}$$

$$\Gamma^r_{\varphi r} = g^{rr}/2[\partial g_{r\varphi}/\partial r + \partial g_{r\varphi}/\partial \varphi - \partial g_{r\varphi}/\partial r] = 0, \text{ já que } g_{r\varphi} = \text{é constante.}$$

$$\Gamma^\theta_{r\theta} = g^{\theta\theta}/2[\partial g_{\theta\theta}/\partial r + \partial g_{\theta r}/\partial \theta - \partial g_{r\theta}/\partial \theta] = (1/(2r^2))[2r] = 1/r$$

$$\Gamma_{\theta\theta}^{\theta} = g^{\theta\theta}/2[\partial g_{\theta\theta}/\partial\theta + \partial g_{\theta\theta}/\partial\theta - \partial g_{\theta\theta}/\partial\theta] = 0, \text{ já que } g_{\theta\theta} \text{ só é função de } r.$$

$$\Gamma_{\varphi\theta}^{\theta} = g^{\theta\theta}/2[\partial g_{\theta\theta}/\partial\varphi + \partial g_{\theta\varphi}/\partial\theta - \partial g_{\theta\varphi}/\partial\theta] = 0, \text{ já que } g_{\theta\theta} \text{ só é função de } r.$$

$$\Gamma_{r\varphi}^{\varphi} = g^{\varphi\varphi}/2[\partial g_{r\varphi}/\partial\varphi + \partial g_{\varphi\varphi}/\partial r - \partial g_{r\varphi}/\partial\varphi] = (1/(2r^2\text{sen}^2(\theta)))2r\text{sen}^2(\theta) = 1/r$$

$$\Gamma_{\theta\varphi}^{\varphi} = g^{\varphi\varphi}/2[\partial g_{\varphi\theta}/\partial\varphi + \partial g_{\varphi\varphi}/\partial\theta - \partial g_{\theta\varphi}/\partial\varphi] = 1/(2r^2\text{sen}^2(\theta))2r^2\text{sen}(\theta)\text{cos}(\theta) = \text{ctg}(\theta)$$

$$\Gamma_{\varphi\varphi}^{\varphi} = g^{\varphi\varphi}/2[\partial g_{\varphi\varphi}/\partial\varphi + \partial g_{\varphi\varphi}/\partial\varphi - \partial g_{\varphi\varphi}/\partial\varphi] = 0 \text{ pois } g_{\varphi\varphi} \text{ não é função de } \varphi.$$

$$\text{Logo, } \text{div}F = \partial F^r/\partial r + \partial F^\theta/\partial\theta + (1/r)F^r + \partial F^\varphi/\partial\varphi + (1/r)F^\varphi + \text{ctg}(\theta)F^\theta$$

Substituindo os valores de  $F^r$ ,  $F^\theta$  e  $F^\varphi$ :

$$\text{div}F = \partial(\partial f/\partial r)/\partial r + \partial((1/r^2)\partial f/\partial\theta)/\partial\theta + (1/r)(\partial f/\partial r) + \partial((1/(r^2\text{sen}^2(\theta))))\partial f/\partial\varphi)/\partial\varphi + (1/r)(\partial f/\partial r) + \text{ctg}(\theta)((1/r^2)\partial f/\partial\theta) =>$$

$$\text{div}F = \partial^2 f/\partial r^2 + (1/r^2)\partial^2 f/\partial\theta^2 + (2/r)(\partial f/\partial r) + (1/(r^2\text{sen}^2(\theta)))\partial^2 f/\partial\varphi^2 + (\text{ctg}(\theta)/r^2)\partial f/\partial\theta$$

## Anexo 6

### *Hamiltoniano clássico aplicado ao pêndulo*

Para um pêndulo com massa concentrada numa das extremidades e comprimento  $L$ , a energia potencial gravitacional em cada instante é de:

$$E_p = mg\Delta h,$$

onde  $\Delta h$  é a altura em relação ao seu ponto mais baixo no movimento de oscilação. A energia cinética é:

$$E_c = 1/2mv^2$$

A energia total do sistema, o Hamiltoniano é:

$$H = E_p + E_c = m(g\Delta h + 1/2v^2)$$

Colocando a origem das coordenadas no ponto fixo do pêndulo, sua massa descreve uma trajetória em arco, em que a posição é:

$$x = L\sin(\theta) \text{ e } y = -L\cos(\theta)$$

A velocidade é:  $v = Ld\theta/dt$

A altura  $\Delta h$  em termos de  $R$  e  $\theta$  é:

$$\Delta h = y - (-L) = -L\cos(\theta) + L = L(1 - \cos(\theta))$$

Logo:

$$H = mL[g(1-\cos(\theta)) + 1/2L(d\theta/dt)^2]$$

Desconsiderando os atritos, o sistema é conservativo, portanto a energia é constante. Temos então uma equação diferencial em  $\theta$ .

$$(d\theta/dt)^2 - (2g/L)\cos(\theta) + 2g/L - 2H/(mL^2) = 0$$

É uma equação feia. Se nos restringirmos a pequenas oscilações, podemos expandir  $\cos(\theta)$  em série de Taylor e tomarmos os dois primeiros termos:

$$\cos(\theta) = 1 - (1/2)\theta^2$$

$$(d\theta/dt)^2 + (g/L)\theta^2 - 2H/(mL^2) = 0, \text{ derivando a equação:}$$

$$2(d\theta/dt)(d^2\theta/dt^2) + (2g/L)\theta(d\theta/dt) = 0 \Rightarrow d^2\theta/dt^2 + (g/L)\theta = 0$$

Essa é uma equação de movimento harmônico simples cuja solução geral é:

$\theta = A\cos(\sqrt{g/L} t + \varphi)$ , onde  $A$  e  $\varphi$  são constantes que dependem das condições iniciais.

## Anexo 7

Integral tipo  $I(x) = \int x^n \exp(ax)$

A solução tentativa  $I_0(x) = (x^n/a)\exp(ax)$ , ao ser derivada deixa um resíduo:

$$dI_0(x)/dx = x^n \exp(ax) + (n/a)x^{n-1} \exp(ax)$$

Um refino da solução tentativa tentando eliminar esse resíduo seria:

$$I_1(x) = (x^n/a)\exp(ax) - (n/a^2)x^{n-1} \exp(ax)$$

Isso elimina o termo indesejado, mas introduz outro:

$$dI_1(x)/dx = x^n \exp(ax) + (n/a)x^{n-1} \exp(ax) - (n/a)x^{n-1} \exp(ax) - [(n-1)n/a^2]x^{n-2} \exp(ax)$$

Parece estar surgindo um padrão, e para ter certeza faremos mais um refino:

$$I_2(x) = (x^n/a)\exp(ax) - (n/a^2)x^{n-1} \exp(ax) + [(n-1)n/a^3]x^{n-2} \exp(ax)$$

$$dI_2(x)/dx = x^n \exp(ax) - [(n-1)n/a^2]x^{n-2} \exp(ax) + [(n-1)n/a^2]x^{n-2} \exp(ax) + [(n-2)(n-1)n/a^3]x^{n-3} \exp(ax)$$

Mais uma vez aparece um resíduo, porém chegará o momento em que um dos termos multiplicativos  $(n-1)$ ,  $(n-2)$  ... chegará a zero, quando então o resíduo deixará de existir, porque esse produto será zero.

Portanto a integral é uma função bem definida, expressa por:

$$I(x) = \sum_0^n (-1)^j (n!/(n-j)!) (x^{n-j}/a^{j+1}) \exp(ax)$$

## Anexo 8

### Experimento de Stern-Gerlach

Um feixe de átomos (por exemplo de prata, que tem um elétron não pareado no último nível) passa na direção  $y$ , numa região onde existe um campo magnético não uniforme da forma:

$$\mathbf{B}(x,y,z) = -ax\mathbf{i} + (B_0 + az)\mathbf{k}$$

$B_0$  é um campo forte vertical uniforme. A constante "a" é a medida do desvio em relação à uniformidade do vetor campo magnético. Embora apenas a componente  $z$  importe para o experimento, é preciso lembrar que:

$$\text{div } \mathbf{B} = 0 \Rightarrow \partial B_x / \partial x + \partial B_y / \partial y + \partial B_z / \partial z = 0.$$

Portanto para que nesse exemplo  $\partial B_z / \partial z$  seja diferente de zero,  $\partial B_x / \partial x$  não pode ser zero.

Os átomos são eletricamente neutros, e não há força magnética devido ao movimento de uma carga no campo. Mas se houver algum magnetismo nos átomos, a energia resultante de sua interação com o campo magnético será:

$E = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$  onde  $\boldsymbol{\mu}$  é o momento de dipolo magnético característico do átomo.

Como  $B$  não é uniforme,  $\text{grad}(E)$  será diferente de zero, o que resultará numa força sobre os átomos, pois:

$$\text{grad}(E) = \text{grad}(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{F}$$

$$\text{Portanto } \mathbf{F} = -a\mu_x\mathbf{i} + a\mu_z\mathbf{k}$$

Em virtude do forte campo magnético na direção  $z$ , a componente  $x$  gira rapidamente, e seu valor esperado tende a zero. ([ver análise de partícula com spin em campo magnético](#)).

A força acaba sendo apenas na direção  $z$ ,  $F_z = a\mu_z$

Num contexto clássico, os átomos iriam se distribuir verticalmente, pois quanto mais alinhados ao campo, maior a componente do dipolo na direção  $Z$  ( $\mu_z$ ) e maior a força. Mas o resultado da experiência é que metade dos átomos se agupam num ponto acima e metade num ponto abaixo na tela de detecção. Esse resultado tornou claro que outra abordagem matemática era necessária para explicar o comportamento atômico. O momento magnético do átomo é então associado ao spin resultante, já que há um elétron não emparelhado na última camada. Para uma direção dada, no caso a direção vertical  $z$ , só há 2 valores possíveis para esse spin: para cima ou para baixo.



O momento de dipolo magnético é proporcional ao spin:

$$\boldsymbol{\mu} = kS_z \Rightarrow F_z = akS_z.$$

## Anexo 9

Normalização de produto de funções de onda em poço de potencial de dimensão  $n$

Seja a função:  $\psi = A \text{sen}(n_1 \pi x_1 / a_1) \text{sen}(n_2 \pi x_2 / a_2) \dots \text{sen}(n_n \pi x_n / a_n)$

Para normalizá-la:

$$\int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \dots \int_0^{a_n} \psi^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n = \int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \dots \int_0^{a_n} A^2 \text{sen}^2(n_1 \pi x_1 / a_1) \text{sen}^2(n_2 \pi x_2 / a_2) \dots \text{sen}^2(n_n \pi x_n / a_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 1$$

$$\Rightarrow \text{sen}^2(n_k \pi x_k / a_k) = [1 - \cos(2n_k \pi x_k / a_k)] / 2, \text{ logo:}$$

$$\int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \dots \int_0^{a_n} \psi^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n =$$

$$= (1/2^n) A^2 \int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \dots \int_0^{a_n} [1 - \cos(2n_1 \pi x_1 / a_1)] [1 - \cos(2n_2 \pi x_2 / a_2)] \dots [1 - \cos(2n_n \pi x_n / a_n)] dx_1 dx_2 \dots dx_n =$$

$$= (1/2^n) A^2 \int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \dots \int_0^{a_n} [1 - \sum \cos(2n_k \pi x_k / a_k) + \sum \cos(2n_k \pi x_k / a_k) \cos(2n_m \pi x_m / a_m) + \dots + (-1)^n \cos(2n_1 \pi x_1 / a_1) \cos(2n_2 \pi x_2 / a_2) \dots \cos(2n_n \pi x_n / a_n)] dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

Todas as integrais envolvendo cossenos são zeros, porque são funções periódicas, sendo que o intervalo  $[0, a_k]$  será ou o período ou um múltiplo desse período.

Logo:

$$\int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \dots \int_0^{a_n} \psi^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n = (1/2^n) A^2 a_1 a_2 \dots a_n$$

$$\text{Como a integral deve ser } 1 \Rightarrow A = (2^n / a_1 a_2 \dots a_n)^{(1/2)}$$

$$\text{No caso unidimensional onde } a = a_1 = a_2 = \dots = a_n \Rightarrow A = (2^n / a^n)^{(1/2)}$$

No caso prático de partículas elementares, as funções devem ser simétricas ou antisimétricas, e portanto uma soma de produtos de senos:

$$\psi = A \sum [\text{sen}(n_1 \pi x_1 / a_1) \text{sen}(n_2 \pi x_2 / a_2) \dots \text{sen}(n_n \pi x_n / a_n)]$$

Nesse caso,  $\psi^2$  terá  $p$  termos do tipo  $\text{sen}^2(n_1 \pi x_1 / a_1) \text{sen}^2(n_2 \pi x_2 / a_2) \dots \text{sen}^2(n_n \pi x_n / a_n)$ , onde  $p$  é o número de termos da soma acima, e outros  $p(p-1)/2$  com o duplo produto dos termos onde os argumentos não são todos iguais.

Os termos do primeiro tipo já foram analisados. Os do segundo tipo podem conter produto de senos de argumentos diferentes. Cada produto de senos, da mesma forma como visto para o produto de cossenos, é uma função periódica sendo que o intervalo  $[0, a_k]$  será ou o período ou um múltiplo desse período. Portanto a integral será zero em todos eles, e só precisamos lidar com os termos do primeiro tipo.

$$\int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \dots \int_0^{a_n} \psi^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n = A^2 \sum I_1 + I_2 + \dots + I_p, \text{ onde } I_k \text{ é a integral já analisada, cujo valor é } a_1 a_2 \dots a_n$$

Logo:  $\int_0^{a_1} \int_0^{a_2} \dots \int_0^{a_n} \psi^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n = (1/2^n) A^2 p a_1 a_2 \dots a_n$ .

Já que essa integral deve ser 1,

$$A = (2^n / (p a_1 a_2 \dots a_n))^{(1/2)}$$

No caso unidimensional onde  $a = a_1 = a_2 = \dots = a_n \Rightarrow A = (2^n / (p a^n))^{(1/2)}$

## Anexo 10

### Multiplicadores de Lagrange

Os multiplicadores de Lagrange são usados para maximizar (ou minimizar) uma função  $f$  de  $n$  variáveis, num domínio restrito por  $n-1$  relações entre essas variáveis:

$$g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0; g_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0; \dots; g_{n-1}(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0;$$

A condição para encontrar o(s) ponto(s) extremos é:

$$\partial f / \partial x_1 = \lambda_1 \partial g_1 / \partial x_1 + \lambda_2 \partial g_2 / \partial x_1 + \dots + \lambda_{n-1} \partial g_{n-1} / \partial x_1$$

$$\partial f / \partial x_2 = \lambda_1 \partial g_1 / \partial x_2 + \lambda_2 \partial g_2 / \partial x_2 + \dots + \lambda_{n-1} \partial g_{n-1} / \partial x_2$$

...

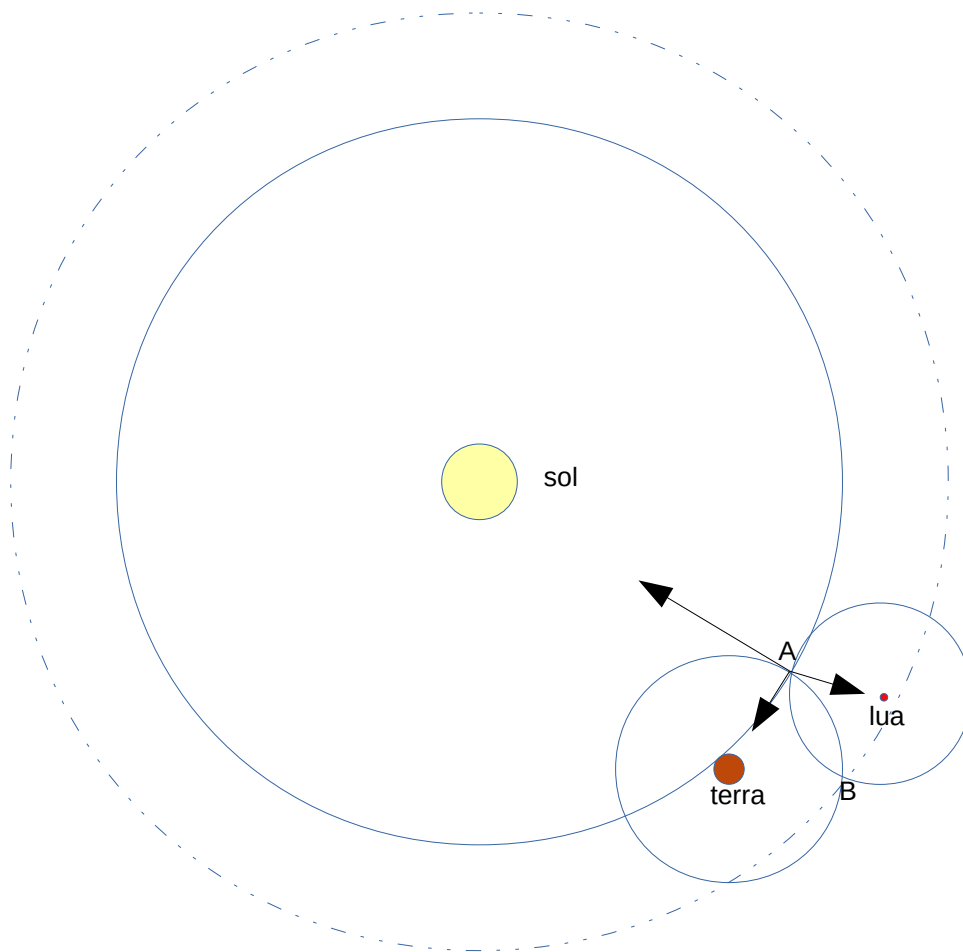
$$\partial f / \partial x_n = \lambda_1 \partial g_1 / \partial x_n + \lambda_2 \partial g_2 / \partial x_n + \dots + \lambda_{n-1} \partial g_{n-1} / \partial x_n$$

Haverá então  $n$  variáveis e  $n-1$  lambdas a determinar, com as  $n$  equações mostradas acima, além de  $n-1$  relações  $g_k = 0$ .

Para visualizar esse método em 3 dimensões, vamos usar as funções potenciais gravitacionais do Sol, da Terra e da Lua.

A pergunta é: só considerando os pontos do espaço em que o potencial da Terra e da Lua tenham um valor escolhido, qual o ponto de máximo (ou mínimo) do potencial gravitacional do Sol?

Como os 3 centros desses corpos celestes num determinado instante determinam um plano, consideremos que esse é o plano da tela. As funções  $P_t(x, y, z) = -GM_t/r$  e  $P_l(x, y, z) = -GM_l/r$  são respectivamente os potenciais da Terra e da Lua, onde  $r$  é a distância do ponto  $(x, y, z)$  até o centro de cada uma. A função  $P_s(x, y, z) = -GM_s/r$  é o potencial do Sol. Para cada valor de  $r$  e para cada corpo há uma superfície esférica equipotencial, que cruza o plano da tela como um círculo. Vamos escolher e fixar essas distâncias para o caso da Terra e da Lua, de modo que haja uma intercessão entre as superfícies. Essa intercessão é por sua vez também um círculo, que corta o plano da tela nos pontos A e B.



A figura acima mostra que são exatamente os pontos A e B os de maior e menor potencial em relação à gravidade do Sol, porque são respectivamente o mais próximo e o mais distante entre os que pertencem simultaneamente às esferas equipotenciais da Terra e da Lua.

Agora veremos como isso se relaciona aos multiplicadores de Lagrange.

Para os raios escolhidos,  $P_t(x,y,z) = -GM_t/r_1 = C_1$  e  $P_l(x,y,z) = -GM_l/r_2 = C_2$ , onde  $C_1$  e  $C_2$  são constantes. Podemos definir  $g_1 = P_t(x,y,z) - C_1$  e  $g_2 = P_l(x,y,z) - C_2$ , de modo que para as superfícies esféricas equipotenciais,  $g_1(x,y,z) = 0$  e  $g_2(x,y,z) = 0$ .

A aceleração da gravidade, (representada na figura pelas setas) é o gradiente dessas funções, com sinal negativo:

$$\mathbf{a}_i = -\nabla g_i = -(\partial(-GM_i/r_i)/\partial x + \partial(-GM_i/r_i)/\partial y + \partial(-GM_i/r_i)/\partial z)$$

$r_i = [(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2]^{(1/2)}$  onde  $x_i, y_i, z_i$  são as coordenadas do centro do corpo celeste.

$$\partial(1/r_i)/\partial x = -(1/2)[(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2]^{(-3/2)}(2(x-x_i)) = -(x-x_i)[(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2]^{(-3/2)}$$

Aplicando a derivada em relação a y e z:

$$\mathbf{a}_i = -\nabla g_i = -GM_i [(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + (z-z_i)^2]^{-3/2} ((x-x_i), (y-y_i), (z-z_i)) = -GM \mathbf{r}_i / |\mathbf{r}_i|^3$$

Portanto  $\mathbf{a}_i$  tem a direção de  $\mathbf{r}_i$  com sentido para o centro do corpo celeste, e módulo igual a  $GM/r_i^2$  o que nada mais é do que o conceito da gravidade Newtoniana.

De um modo geral, em qualquer ponto do círculo (normal ao plano da tela) em que os potenciais da Terra e da Lua são iguais, os 3 vetores de aceleração do Sol, da Terra e da Lua são linearmente independentes. Exceto nos 2 pontos A e B em que esse círculo cruza o plano da tela. Aqui os 3 vetores estão no mesmo plano e podemos obter a aceleração do Sol como uma combinação linear das acelerações da Terra e da Lua:

$$\mathbf{a}_s = \lambda_1 \mathbf{a}_t + \lambda_2 \mathbf{a}_l \Rightarrow \nabla P_s = \lambda_1 \nabla g_1 + \lambda_2 \nabla g_2 \text{ ou:}$$

$$\partial P_s / \partial x = \lambda_1 \nabla g_1 / \partial x + \lambda_2 \nabla g_2 / \partial x$$

$$\partial P_s / \partial y = \lambda_1 \nabla g_1 / \partial y + \lambda_2 \nabla g_2 / \partial y$$

$$\partial P_s / \partial z = \lambda_1 \nabla g_1 / \partial z + \lambda_2 \nabla g_2 / \partial z$$

Adicionando  $g_1(x,y,z) = 0$  e  $g_2(x,y,z) = 0$ , temos 5 equações para 5 incógnitas, x,y,z,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , exatamente o que estabelece o princípio dos multiplicadores de Lagrange.

O exemplo ilustra duas conclusões importantes:

- 1) Supõe-se que existam pontos que satisfaçam todas as relações  $g_i$ , caso contrário o problema não tem solução.
- 2) O ponto encontrado pode ser máximo ou mínimo, o que pode ser verificado testando na função f.

## Anexo 11

### Modelo do gás de elétrons num sólido

Suponhamos um elétron livre para se movimentar dentro de um sólido. O potencial é assumido como zero dentro desse espaço, mas infinito fora dele, de modo que é impossível escapar. O sólido é um paralelepípedo com um dos vértices em (0,0,0) e largura = L, comprimento = C e altura = A.

A equação de Schroedinger é:

$$-\hbar^2/(2m)\nabla^2\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

Vamos testar a solução com separação de variáveis:  $\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$ .

$$-\hbar^2/(2m)\partial^2X(x)/\partial x^2 = E_xX(x)$$

$$-\hbar^2/(2m)\partial^2Y(y)/\partial y^2 = E_yY(y)$$

$$-\hbar^2/(2m)\partial^2Z(z)/\partial z^2 = E_zZ(z)$$

onde  $E = E_x + E_y + E_z$

Substituindo nas equações, essas são satisfeitas desde que:

$$X(x) = A_x\text{sen}(k_x x + \varphi_x) \quad Y(y) = A_y\text{sen}(k_y y + \varphi_y) \quad Z(z) = A_z\text{sen}(k_z z + \varphi_z)$$

com,

$$E_x = \hbar^2 k_x^2 / (2m) \quad E_y = \hbar^2 k_y^2 / (2m) \quad E_z = \hbar^2 k_z^2 / (2m)$$

$$\text{Logo: } E = \hbar^2 / (2m) (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \hbar^2 |\mathbf{k}|^2 / (2m)$$

$\mathbf{k}$  é chamado vetor de onda.

As condições de contorno exigem que  $X(0) = Y(0) = Z(0) = 0$  pois a função de onda é zero fora do sólido. Logo:

$$\varphi_x = \varphi_y = \varphi_z = 0$$

$$E \quad X(L) = Y(C) = Z(A) = 0 \Rightarrow A_x \text{sen}(k_x L) = A_y \text{sen}(k_y C) = A_z \text{sen}(k_z A) = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_x L = n_x \pi \quad k_y C = n_y \pi \quad k_z A = n_z \pi$$

$$\text{Logo: } k_x = n_x \pi / L \quad k_y = n_y \pi / C \quad k_z = n_z \pi / A$$

onde  $n_x, n_y, n_z$  são números inteiros positivos. Como logo a seguir vamos colocar mais elétrons no sólido, os valores negativos são a rigor usados, pois a função de onda resultante deve ser anti-simétrica (o elétron é um fermion). Mas não determinaremos essas funções de onda do conjunto de elétrons.

As funções de onda normalizadas para um elétron (ver anexo 9) são:

$$\psi(x,y,z) = (2^3/LCA)^{(1/2)} \text{sen}[(n_x\pi/L)x]\text{sen}[(n_y\pi/C)y]\text{sen}[(n_z\pi/A)z]$$

$$\text{A energias possíveis são: } E(n_x, n_y, n_z) = \hbar^2/(2m)((n_x\pi/L)^2 + (n_y\pi/C)^2 + (n_z\pi/A)^2)$$

O vetor  $\mathbf{k}$  assume uma gama discreta de valores.

Os valores possíveis de  $\mathbf{k}$  podem ser representados graficamente por uma rede tridimensional, em que cada unidade tem largura =  $\pi/L$ , comprimento =  $\pi/C$  e altura =  $\pi/A$ . Vamos chamar esse “espaço  $\mathbf{k}$ ” de espaço recíproco. O volume dessa unidade elementar do espaço recíproco é portanto:  $\pi^3/V$ , onde  $V$  é o volume total do sólido.

Suponhamos agora que existam  $N$  átomos no sólido, cada qual com  $q$  elétrons. (Nesse modelo as interações entre os elétrons são desprezadas, senão o hamiltoniano teria que mudar).

Os elétrons vão ocupar preferencialmente os estados de mais baixa energia, mas como só 2 podem ocupar o mesmo estado, uma vez que os valores menores de  $\mathbf{k}$  estejam ocupados, não resta a eles outra alternativa que se contentar com os valores seguintes.

Quando terminar o processo de ocupação, os de maior energia serão aqueles cujos coeficientes  $n_x, n_y, n_z$  resultarem num valor máximo de  $E$ :

$$E_{\max} = \hbar^2/(2m)[k_x^2 + k_y^2 + k_z^2].$$

Mas essa é a equação de uma esfera no espaço recíproco. E como assumimos apenas valores positivos para  $n_x, n_y, n_z \Rightarrow$  o mesmo vale para  $k_x, k_y, k_z$ . Os elétrons ocuparão portanto o espaço recíproco equivalente a um octante dessa esfera.

$k_{\max}^2$  é o valor equivalente à soma  $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$  resultante em  $E_{\max}$ , e portanto  $k_{\max}$  é o raio dessa esfera.

O número total de estados é o volume desse octante:  $(1/8)(4/3)\pi k_{\max}^3$ .

Mas também podemos calcular esse mesmo volume de outro modo. Como cada par de elétrons só pode ocupar um estado, e cada estado (cada valor discreto de  $\mathbf{k}$ ) ocupa um volume no espaço recíproco de  $\pi^3/V$ , o volume total necessário para acomodar todos os elétrons no espaço recíproco é :  $(Nq/2)(\pi^3/V)$ .



Igualando as 2 expressões:

$$(1/8)(4/3)\pi k_{\max}^3 = (Nq/2)(\pi^3/V) \Rightarrow k_{\max} = (3\rho\pi^2)^{(1/3)}$$

onde  $\rho = Nq / V$  é o número de elétrons livres por unidade de volume real do sólido.

A energia correspondente a  $k_{\max}$  é:

$$E_{\max} = \hbar^2 / (2m) (3\rho\pi^2)^{(2/3)}$$

O raio dessa esfera  $k_{\max}$  define o que se denomina de superfície de Fermi, por isso  $k_{\max}$  é denominado  $k_f$ , e a energia associada a ela é chamada de energia de Fermi ( $E_f$ ).

A energia total desse modelo de gás de elétrons pode ser calculada a partir de uma casca esférica do espaço recíproco.

O volume dessa casca esférica para um dado raio  $k$  é:  $(1/8)4\pi k^2 dk$

O número de estados ocupados por elétrons nessa casca é o volume da casca dividido pelo volume ocupado por um elétron:  $n = (1/8)4\pi k^2 dk / [(1/2)(\pi^3/V)] \Rightarrow$

$$n = (Vk^2/\pi^2) dk$$

Cada um desses estados tem uma energia  $\hbar^2 k^2 / (2m)$ , assim a energia da casca é:

$$dE = \hbar^2 k^2 / (2m) (Vk^2/\pi^2) dk = [\hbar^2 V / (2m\pi^2)] k^4 dk$$

A energia total do octante é:

$$E_{\text{tot}} = \hbar^2 V / (2m\pi^2) \int_0^{k_f} k^4 dk = \hbar^2 V / (10m\pi^2) k_f^5$$

Substituindo o valor de  $k_f = (3(Nq / V)\pi^2)^{(1/3)} \Rightarrow$

$$E_{\text{tot}} = \hbar^2 V / (10m\pi^2) (3(Nq / V)\pi^2)^{(5/3)} = [\hbar^2 V^{(-2/3)} / (10m\pi^2)] (3Nq\pi^2)^{(5/3)}$$

Há uma correlação entre essa energia do gás de elétrons e a energia térmica de um gás em física clássica, pois diferenciando a energia em relação ao volume:

$$dE_{\text{tot}} = (-2/3) [\hbar^2 V^{(-5/3)} / (10m\pi^2)] (3Nq\pi^2)^{(5/3)} dV = (-2/3) E_{\text{tot}} dV / V$$

Como  $E_{\text{tot}}$  e  $V$  são positivos, há um decréscimo de energia associado a uma expansão de volume  $dV$ .

A associação com a física clássica é  $dW = -PdV$ . E no caso,

$$P = (2/3) E_{\text{tot}} / V = (2/3) [\hbar^2 V^{(-2/3)} / (10m\pi^2)] (3Nq\pi^2)^{(5/3)} / V =$$

$$= (2/3)[\hbar^2 V^{(-2/3)} / (10m\pi^2)] (3\rho V\pi^2)^{(5/3)} / V = (2/3)[\hbar^2 / (10m\pi^2)] (3\rho\pi^2)^{(5/3)} =$$

$$= (3\pi^2)^{(2/3)} [\hbar^2 / (5m)] \rho^{(5/3)}$$

Essa é a chamada pressão de degeneração, que impede que os sólidos colapsem mesmo sob uma elevada pressão hidrostática. Não depende como se poderia pensar da repulsão entre elétrons, porque ela nem foi considerada no modelo.

Uma aplicação desse conceito de pressão de degeneração está na análise das estrelas chamadas de anãs brancas:

Partindo da equação para a energia:()

$$E_{\text{tot}} = [\hbar^2 V^{(-2/3)} / (10m\pi^2)] (3Nq\pi^2)^{(5/3)}$$

N é agora o número total de nucleons (prótons ou neutrons) da estrela e q o número de elétrons por núcleon.

$V = 4/3\pi R^3$  é o volume da estrela. Em função do raio,

$$E_{\text{tot}} = [\hbar^2 ((4/3)\pi R^3)^{(-2/3)} / (10m\pi^2)] (3Nq\pi^2)^{(5/3)} = [\hbar^2 (3\pi/4)^{(2/3)} / (10mR^2)] (3Nq)^{(5/3)}$$

A energia gravitacional de uma esfera maciça é a integral da força gravitacional do seu centro até o raio R.

$$E_g = \int_0^R -G(\mu 4/3\pi r^3)(\mu 4\pi r^2)/r dr = -G(\mu^2 16/3\pi^2 \int_0^R r^4 dr) = -G\mu^2 (16/15)\pi^2 R^5$$

Chamando de M a massa de um nucleon:

$$\mu = (MN / ((4/3)\pi R^3)) \Rightarrow$$

$$E_g = -G(MN / ((4/3)\pi R^3))^2 (16/15)\pi^2 R^5 = -G(MN)^2 (3/5) / R$$

$$E_{\text{tot}} + E_g = [\hbar^2 (3\pi/4)^{(2/3)} / (10mR^2)] (3Nq)^{(5/3)} - G(MN)^2 (3/5) / R$$

Derivando a soma das energias e igualando a zero, já que ela deve se conservar:

$$[-2\hbar^2 (3\pi/4)^{(2/3)} / (10mR^3)] (3Nq)^{(5/3)} + G(MN)^2 (3/5) / R^2 = 0$$

$$[-\hbar^2 (3\pi/4)^{(2/3)} / (mR)] (3q)^{(5/3)} + 3GN^{(1/3)} M^2 = 0$$

$$(1/R) [ [\hbar^2 (3\pi/4)^{(2/3)} / m] (3q)^{(5/3)} ] = 3GN^{(1/3)} M^2$$

$$R = [ [\hbar^2 (9\pi/4)^{(2/3)} q^{(5/3)} ] / [ GmN^{(1/3)} M^2 ]$$

A diferença em relação ao que foi feito anteriormente é que agora considera-se que todos os elétrons são livres. Seja a estrela feita predominantemente por He ou C, não é

a forma usual desses elementos químicos, mas uma forma “degenerada”. Para esses primeiros elementos químicos, mais presentes nessas estrelas, há aproximadamente 1 neutron para cada próton, e como o número de prótons é igual ao número de elétrons,  $q=1/2$ .

$$\hbar = 1,054572 \times 10^{(-34)}$$

$$G = 6,674 \times 10^{(-11)}$$

$$m = 9,109 \times 10^{(-31)}$$

$$M = 1,67 \times 10^{(-27)}$$

$$\text{Substituindo os valores: } R = 7,6 \times 10^{25} / N^{(1/3)}$$

O raio é função apenas do número de nucleons!

Para saber se é um ponto de máximo ou mínimo de energia, podemos obter a segunda derivada da soma das energias, para esse raio:

$$[6\hbar^2(3\pi/4)^{(2/3)}/(10mR^4)](3Nq)^{(5/3)} - G(MN)^2(6/5)/R^3$$

A expressão da esquerda resulta em  $7,65 \times 10^{(-142)}N^3$  enquanto a da direita em  $1,51 \times 10^{(-148)}N^3 \Rightarrow$  segunda derivada positiva, portanto é um ponto estável de mínimo de energia.

Uma estrela anã branca com a massa do sol ( $1,989 \times 10^{30}$ ) teria:

$$N = 1,989 \times 10^{30} / 1,67 \times 10^{(-27)} = 1,19 \times 10^{57} \Rightarrow N^{(1/3)} = 1,06 \times 10^{19}$$

Logo  $R = 7,2 \times 10^6$  m, ou seja ela teria um raio apenas um pouco maior que o da terra.

Dividindo a energia de Fermi dessa estrela:  $E_f = \hbar^2/(2m)(3(Nq/V)\pi^2)^{(2/3)} = 3,068 \times 10^{(-14)}$  com a massa de um elétron em repouso ( $9,109 \times 10^{(-31)}$ ), a relação é de  $3,4 \times 10^{16}$ .

Essa relação  $E/m = 0,38c^2$ , o que significa que a energia desses elétrons precisaria a rigor de uma abordagem relativística, o que não é feito aqui.

## Anexo 12

Solução da integral  $\int_0^\infty u^n \exp(-au^2) du$

Se  $n = 1$  o caso é trivial, e para  $n > 1$ :

Diferenciando a função:  $-u^{(n-1)}/(2a)\exp(-au^2) = u^n \exp(-au^2) - (n-1)u^{(n-2)}/(2a)\exp(-au^2)$

Se  $n = 2$  o problema está definido porque o último termo é a integral do [anexo 1](#)

Se  $n > 2$  podemos escrever a partir da equação acima:

$$\int_0^\infty u^n \exp(-au^2) du = -u^{(n-1)}/(2a)\exp(-au^2) \Big|_0^\infty + (n-1)/(2a) \int_0^\infty u^{(n-2)} \exp(-au^2) du$$

Na integral da direita, fazendo  $m = n - 2$  pode-se repetir o processo:

$$\int_0^\infty u^m \exp(-au^2) du = -u^{(m-1)}/(2a)\exp(-au^2) \Big|_0^\infty + (m-1)/(2a) \int_0^\infty u^{(m-2)} \exp(-au^2) du$$

Recolocando as constantes antes da integral e substituindo  $m = n-2$ :

$$\int_0^\infty u^n \exp(-au^2) du = -u^{(n-1)}/(2a)\exp(-au^2) \Big|_0^\infty + (n-1)/(2a) \left[ -u^{(n-3)}/(2a)\exp(-au^2) \Big|_0^\infty + (n-3)/(2a) \int_0^\infty u^{(n-4)} \exp(-au^2) du \right] = -u^{(n-1)}/(2a)\exp(-au^2) \Big|_0^\infty - (n-1)/(2a)^2 u^{(n-3)} \exp(-au^2) \Big|_0^\infty + (n-1)(n-3)/(2a)^2 \int_0^\infty u^{(n-4)} \exp(-au^2) du$$

Fazendo agora no último termo agora  $m = n - 4$ :

$$\int_0^\infty u^m \exp(-au^2) du = -u^{(m-1)}/(2a)\exp(-au^2) \Big|_0^\infty + (m-1)/(2a) \int_0^\infty u^{(m-2)} \exp(-au^2) du$$

Recolocando as constantes antes da integral e substituindo  $m = n - 4$ :

$$\int_0^\infty u^n \exp(-au^2) du = -u^{(n-1)}/(2a)\exp(-au^2) \Big|_0^\infty - (n-1)/(2a)^2 u^{(n-3)} \exp(-au^2) \Big|_0^\infty + (n-1)(n-3)/(2a)^2 \left[ -u^{(n-5)}/(2a)\exp(-au^2) \Big|_0^\infty + (n-5)/(2a) \int_0^\infty u^{(n-6)} \exp(-au^2) du \right] \Rightarrow$$

$$\int_0^\infty u^n \exp(-au^2) du = -u^{(n-1)}/(2a)\exp(-au^2) \Big|_0^\infty - (n-1)/(2a)^2 u^{(n-3)} \exp(-au^2) \Big|_0^\infty - (n-1)(n-3)/(2a)^3 u^{(n-5)} \exp(-au^2) \Big|_0^\infty + (n-1)(n-3)(n-5)/(2a)^3 \int_0^\infty u^{(n-6)} \exp(-au^2) du \Rightarrow$$

Podemos ver que todos os termos exceto o último tem valor zero, pois as expressões são zero no infinito e em zero. Se  $n$  for par, esse último termo será:

$$(n-1)(n-3)\dots(1)/(2a)^{(n/2)} \int_0^\infty \exp(-au^2) du = (n-1)(n-3)\dots(1)/(2a)^{(n/2)} (1/2)(\pi/a)^{(1/2)}$$

$$\text{Se } n \text{ for ímpar: } (n-1)(n-3)\dots(2)/(2a)^{((n-1)/2)} \int_0^\infty u \exp(-au^2) du =$$

$$= (n-1)(n-3)\dots(2)/(2a)^{((n-1)/2)} \exp(-au^2)/(-2a) \Big|_0^\infty = (n-1)(n-3)\dots(2)/(2a)^{((n-1)/2)} (1/(2a)) =$$

$$= (n-1)(n-3)\dots(2)/(2a)^{(n+1)/2}$$

## Anexo 13

### Autovetores e autovalores para matriz 2 x 2:

O sistema:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline A & B \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline a \\ \hline \end{array} = \lambda \begin{array}{|c|} \hline a \\ \hline \end{array}$$
$$\begin{array}{|c|c|} \hline C & D \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline b \\ \hline \end{array} = \lambda \begin{array}{|c|} \hline b \\ \hline \end{array}$$

pode ser escrito como o sistema homogêneo:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline A-\lambda & B \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline a \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline 0 \\ \hline \end{array}$$
$$\begin{array}{|c|c|} \hline C & D-\lambda \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline b \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline 0 \\ \hline \end{array}$$

Onde, para haver solução diferente da trivial ( $a$  e  $b \neq 0$ ), o determinante deve ser zero:

$$(A-\lambda)(D-\lambda) - BC = 0 \Rightarrow \lambda^2 - (A+D)\lambda + AD - BC = 0$$

$$\lambda = [(A+D) \pm ((A+D)^2 - 4(AD - BC))^{1/2}] / 2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \lambda = [(A+D) \pm ((A^2 + D^2 + 2AD - 4AD + 4BC))^{1/2}] / 2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \lambda = [(A+D) \pm ((A^2 + D^2 - 2AD + 4BC))^{1/2}] / 2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \lambda = [(A+D) \pm ((A-D)^2 + 4BC)^{1/2}] / 2$$

Casos particulares:

$$\text{A matriz é hermitiana} \Rightarrow C = B^* \Rightarrow BC = B^2$$

$$\text{A matriz é hermitiana e } A = D \Rightarrow \lambda_1 = A + B \text{ e } \lambda_2 = A - B$$

$$\text{A matriz é diagonal (} B = C = 0 \text{)} \Rightarrow \lambda_1 = A \text{ e } \lambda_2 = D$$

## Anexo 13

### *Expansão de funções em série de potências*

Vamos aproximar a função  $f(x)$  nas vizinhanças de zero por um polinômio com coeficientes a determinar:

$$f(x) \sim P(x) = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + \dots + A_nx^n \Rightarrow P(0) = A_0$$

$$P'(x) = A_1 + 2A_2x + 3A_3x^2 + \dots + nA_nx^{n-1} \Rightarrow P'(0) = A_1$$

$$P''(x) = 2A_2 + 6A_3x + \dots + n(n-1)A_nx^{n-2} \Rightarrow P''(0) = 2A_2$$

$$P'''(x) = 6A_3 + \dots + n(n-1)(n-2)A_nx^{n-3} \Rightarrow P'''(0) = 6A_3$$

$$P^n(x) = n!A_n \Rightarrow P^n(0) = n!A_n$$

$$\text{Portanto } P(x) = P(0) + [P'(0)]x + [P''(0)/2]x^2 + [P'''(0)/6]x^3 + \dots + [P^n(x)/n!]x^n$$

Se forem conhecidas as derivadas e o valor da função em zero, sua aproximação nas vizinhanças desse ponto fica:

$$f(x) = f(0) + [f'(0)]x + [f''(0)/2]x^2 + [f'''(0)/6]x^3 + \dots + [f^n(x)/n!]x^n$$

A vantagem da aproximação polinomial é que a aplicação sucessiva do operador derivada isola os coeficientes, permitindo sua determinação.

Algumas aproximações são bastante usadas como:

$$f(x) = (1+x)^{(1/2)} = 1 + (1/2)(1+0)^{(-1/2)}x = 1 + x/2$$

## Anexo 14

### Teorema do Virial

Em mecânica clássica, num sistema de  $n$  partículas que estejam sempre dentro de uma região do espaço, a soma do valor médio da energia cinética e da metade do valor médio do virial do sistema é zero.

O virial do sistema é definido como  $\sum \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k$  (produto escalar das forças sobre as partículas pelo vetor posição).

Prova:

Usando a definição de força resultante sobre uma partícula, e integrando os dois lados da equação em relação ao tempo:

$$\int_0^\tau \sum \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k dt = m \int_0^\tau [\sum \mathbf{r}_k \cdot d^2 \mathbf{r}_k / dt^2] dt$$

Integrando por partes o lado direito da equação:

$$\int_0^\tau \sum \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k dt = m \sum [\mathbf{r}_k \cdot d\mathbf{r}_k / dt]_0^\tau - \int_0^\tau m (d\mathbf{r}_k / dt) \cdot (d\mathbf{r}_k / dt) dt \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_0^\tau \sum \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k dt = \sum [\mathbf{r}_k \cdot m \mathbf{v}_k]_0^\tau - \int_0^\tau m \mathbf{v}_k^2 dt$$

Dividindo pelo período da integração obtém-se o valor médio das funções no intervalo, e trocando alguns termos de lado:

$$(1/\tau) \sum [\mathbf{r}_k \cdot m \mathbf{v}_k]_0^\tau = (1/\tau) \int_0^\tau \sum \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k dt + (1/\tau) \int_0^\tau m \mathbf{v}_k^2 dt \Rightarrow \langle \text{virial} \rangle + 2 \langle T \rangle,$$

$$(1/\tau) \sum [\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{p}_k]_0^\tau = \langle \text{virial} \rangle + 2 \langle T \rangle$$

onde  $\langle \text{virial} \rangle$  é o valor médio da expressão  $\sum \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{r}_k$ , e  $\langle T \rangle$  é o valor médio do somatório das energias cinéticas das partículas.

A afirmação do teorema é que o lado esquerdo da equação é zero. Isso é verdade se o sistema for periódico, pois é só escolher um valor de  $\tau$  igual ao período.

Se o sistema não for periódico, e  $\sum [\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{p}_k]$  não ultrapassar um valor máximo, o valor médio do virial tende a zero quando  $\tau$  tende ao infinito. A questão é: como provar que o somatório tem um valor máximo?

Pelo que consigo entender, isso não pode realmente ser provado. Trata-se mais de uma constatação empírica: se um sistema de partículas permanece limitado no espaço e as velocidades das partículas que o constituem também, a afirmação do teorema é válida. Um exemplo são as galáxias como sistema de estrelas e outros corpos.

Em física quântica vale para uma partícula (não relativística) em 1 dimensão que:

$$\begin{aligned}
 d\langle xp \rangle / dt &= i/\hbar \langle [H, (xp)] \rangle = \\
 &= i/\hbar \langle \psi | -\hbar^2/(2m) \partial^2 [(xp)\psi] / \partial x^2 + V[(xp)\psi] - [-\hbar^2/(2m)(xp) \partial^2 \psi / \partial x^2 + (xp)V\psi] \rangle = \\
 &= i/\hbar \langle \psi | -\hbar^2/(2m) \partial^2 [(x(-i\hbar \partial \psi / \partial x))] / \partial x^2 + V[x(-i\hbar \partial \psi / \partial x)] - [-\hbar^2/(2m)(x(-i\hbar) \partial^3 \psi / \partial x^3 + (x(-i\hbar \partial (V\psi) / \partial x))] \rangle = \\
 &= i/\hbar \langle \psi | i\hbar^3/(2m) \partial^2 [(x \partial \psi / \partial x)] / \partial x^2 - i\hbar V_x (\partial \psi / \partial x) - i\hbar^3/(2m) x \partial^3 \psi / \partial x^3 + i\hbar x \partial (V\psi) / \partial x \rangle = \\
 &= i/\hbar \langle \psi | i\hbar^3/(2m) \partial [\partial (x \partial \psi / \partial x)] / \partial x - i\hbar V_x (\partial \psi / \partial x) - i\hbar^3/(2m) x \partial^3 \psi / \partial x^3 + i\hbar x (\psi \partial V / \partial x + V \partial \psi / \partial x) \rangle = \\
 &= i/\hbar \langle \psi | i\hbar^3/(2m) \partial [(\partial \psi / \partial x + x \partial^2 \psi / \partial x^2)] / \partial x - i\hbar V_x (\partial \psi / \partial x) - i\hbar^3/(2m) x \partial^3 \psi / \partial x^3 + i\hbar x \psi \partial V / \partial x + i\hbar x V \partial \psi / \partial x \rangle = \\
 &= i/\hbar \langle \psi | i\hbar^3/(2m) (2 \partial^2 \psi / \partial x^2 + x \partial^3 \psi / \partial x^3) - i\hbar^3/(2m) x \partial^3 \psi / \partial x^3 + i\hbar x \psi \partial V / \partial x \rangle = \\
 &= i/\hbar \langle \psi | i\hbar^3/(2m) 2 \partial^2 \psi / \partial x^2 + i\hbar x \psi \partial V / \partial x \rangle = \\
 &= \langle \psi | (-\hbar^2/(2m) 2 \partial^2 / \partial x^2 - x \partial V / \partial x) | \psi \rangle = \langle 2T \rangle - \langle x \partial V / \partial x \rangle
 \end{aligned}$$

Resumindo:

$$d\langle xp \rangle / dt = \langle 2T \rangle - \langle x \partial V / \partial x \rangle$$

No caso de um estado estacionário  $\langle x \rangle$  e  $\langle p \rangle$  são constantes e portanto  $d\langle xp \rangle / dt = 0$   
 $\Rightarrow \langle 2T \rangle = \langle x \partial V / \partial x \rangle$

Para 3 dimensões:

$$\begin{aligned}
 d\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \rangle / dt &= i/\hbar \langle [H, (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})] \rangle = \\
 i/\hbar \langle \psi | -\hbar^2/(2m) \nabla^2 [(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})\psi] + V[(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})\psi] - [-\hbar^2/(2m)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}) \nabla^2 \psi + (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})V\psi] \rangle &=> \\
 => i/\hbar \langle \psi | -\hbar^2/(2m) \nabla^2 [-i\hbar \mathbf{r} \cdot \nabla \psi] + V[-i\hbar \mathbf{r} \cdot \nabla \psi] - [-\hbar^2/(2m)(-i\hbar \mathbf{r} \cdot (\nabla \nabla^2 \psi)) + (-i\hbar \mathbf{r} \cdot \nabla (V\psi))] \rangle &=> \\
 => i/\hbar \langle \psi | i\hbar^3/(2m) \nabla^2 [\mathbf{r} \cdot \nabla \psi] - i\hbar V[\mathbf{r} \cdot \nabla \psi] - i\hbar^3/(2m)(\mathbf{r} \cdot (\nabla \nabla^2 \psi)) + i\hbar V \mathbf{r} \cdot \nabla \psi + i\hbar \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle & \\
 \nabla^2 [\mathbf{r} \cdot \nabla \psi] &= \partial^2 (\mathbf{r} \cdot \nabla \psi) / \partial x^2 + \partial^2 (\mathbf{r} \cdot \nabla \psi) / \partial y^2 + \partial^2 (\mathbf{r} \cdot \nabla \psi) / \partial z^2 = \\
 &= \partial^2 (x \partial \psi / \partial x + y \partial \psi / \partial y + z \partial \psi / \partial z) / \partial x^2 + \partial^2 (x \partial \psi / \partial x + y \partial \psi / \partial y + z \partial \psi / \partial z) / \partial y^2 + \partial^2 (x \partial \psi / \partial x + y \partial \psi / \partial y + z \partial \psi / \partial z) / \partial z^2
 \end{aligned}$$



$$= x\partial^3\psi/\partial x^3 + 2\partial^2\psi/\partial x^2 + y\partial^3\psi/\partial x^2\partial y + z\partial^3\psi/\partial x^2\partial z + x\partial^3\psi/\partial x\partial y^2 + y\partial^3\psi/\partial y^3 + 2\partial^2\psi/\partial y^2 + z\partial^3\psi/\partial y^2\partial z + x\partial^3\psi/\partial x\partial z^2 + y\partial^3\psi/\partial y\partial z^2 + z\partial^3\psi/\partial z^3 + 2\partial^2\psi/\partial z^2$$

Como:

$$\mathbf{r} \cdot (\nabla \nabla^2 \psi) = \mathbf{r} \cdot (\nabla (\partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2)) = x(\partial^3 \psi / \partial x^3 + \partial^3 \psi / \partial x \partial y^2 + \partial^3 \psi / \partial x \partial z^2) + y(\partial^3 \psi / \partial x^2 \partial y + \partial^3 \psi / \partial y^3 + \partial^3 \psi / \partial y \partial z^2) + z(\partial^3 \psi / \partial x^2 \partial z + \partial^3 \psi / \partial y^2 \partial z + \partial^3 \psi / \partial z^3)$$

$$\nabla^2 [\mathbf{r} \cdot \nabla \psi] = \mathbf{r} \cdot (\nabla \nabla^2 \psi) + 2\nabla^2 \psi$$

Logo:

$$d\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \rangle / dt = i/\hbar \langle \psi | i\hbar^3 / (2m) 2\nabla^2 \psi + i\hbar \psi \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle = \langle \psi | (-\hbar^2 / (2m) 2\nabla^2 \psi - \psi \mathbf{r} \cdot \nabla V) \rangle \Rightarrow$$

$d\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \rangle / dt = 2\langle T \rangle - \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle$ , e para estados estacionários:

$$2\langle T \rangle = \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle$$

## Anexo 15

### *Teorema de Feynman-Hellmann*

Suponha que o Hamiltoniano de um sistema seja função de um parâmetro  $\lambda$ . Se  $E_n(\lambda)$  e  $\psi(\lambda)$  forem respectivamente autovalores e autovetores de  $H()$ :

$$\partial E_n / \partial \lambda = \langle \psi | (\partial H / \partial \lambda) | \psi \rangle$$

Prova:

Para uma perturbação no hamiltoniano:  $H' = H(\lambda + \Delta\lambda)$

$$E_n' = E_n(\lambda + \Delta\lambda) = \langle \psi | H(\lambda + \Delta\lambda) | \psi \rangle$$

$$\text{Por outro lado: } E_n(\lambda) = \langle \psi | H(\lambda) | \psi \rangle$$

Subtraindo as expressões:

$$E_n' - E_n = \langle \psi | H(\lambda + \Delta\lambda) | \psi \rangle - \langle \psi | H(\lambda) | \psi \rangle = \langle \psi | H(\lambda + \Delta\lambda) - H(\lambda) | \psi \rangle$$

Dividindo ambos os lados por  $\Delta\lambda$ :

$$(E_n' - E_n) / \Delta\lambda = (\langle \psi | H(\lambda + \Delta\lambda) - H(\lambda) | \psi \rangle) / \Delta\lambda = \langle \psi | ((H(\lambda + \Delta\lambda) - H(\lambda)) / \Delta\lambda) | \psi \rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [E_n(\lambda + \Delta\lambda) - E_n(\lambda)] / \Delta\lambda = \langle \psi | ((H(\lambda + \Delta\lambda) - H(\lambda)) / \Delta\lambda) | \psi \rangle$$

Quando  $\Delta\lambda \rightarrow 0 \Rightarrow$

$$\partial E_n / \partial \lambda = \langle \psi | (\partial H / \partial \lambda) | \psi \rangle$$

## Anexo 16

### Energia cinética relativística

Partindo da definição de trabalho realizado por uma força:

$$T = \int_0^s \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s},$$

Para o caso em que F seja a força resultante sobre um corpo, a massa seja constante e em baixas velocidades, o momento é  $m(d\mathbf{v}/dt)$

$$T = \int_0^s (d\mathbf{p}/dt) \cdot d\mathbf{s} = m \int_0^s (d\mathbf{v}/dt) \cdot d\mathbf{s}$$

Usando coordenadas cartesianas:

$$\begin{aligned} m \int_0^s ((dv_x/dt)dx + (dv_y/dt)dy + (dv_z/dt)dz) &= m \int_0^s (dv_x(dx/dt) + dv_y(dy/dt) + dv_z(dz/dt)) = \\ &= m \int_0^s (dv_x(v_x) + dv_y(v_y) + dv_z(v_z)) = (m/2)[v_x^2 + v_y^2 + v_z^2]_0^s = (m/2)[v_s^2 - v_0^2] \end{aligned}$$

Se o corpo estiver inicialmente em repouso:

$$E_k = (m/2)v^2, \text{ que é a expressão para a energia cinética não relativística.}$$

No caso de altas velocidades, a aproximação do tempo calendário como invariante não é mais possível. É preciso considerar o referencial de medição e o referencial do corpo que se desloca. Os cálculos de força e trabalho são feitos no referencial de medição.

Mas o momento é o produto da massa pela derivada da posição em relação ao tempo de um relógio em repouso no referencial do corpo (tempo próprio  $\tau$ ).

$$T = \int_0^s (d\mathbf{p}/dt) \cdot d\mathbf{s}$$

$$\int (d\mathbf{p}/dt) \cdot d\mathbf{s} = \int [d(mds/d\tau)]/dt \cdot d\mathbf{s} = m \int d[(ds/dt)(dt/d\tau)] \cdot (d\mathbf{s}/dt) =$$

$$dt/d\tau = \gamma = 1 / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)}, \text{ logo:}$$

$$\int (d\mathbf{p}/dt) \cdot d\mathbf{s} = m \int_0^s d[\mathbf{v} / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)}] \cdot \mathbf{v} =$$

Integrando por partes:

$$m \int_0^s d[\mathbf{v} / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)}] \cdot \mathbf{v} = m \{ [\mathbf{v} / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)}] \cdot \mathbf{v} - \int_0^s [\mathbf{v} / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)}] \cdot d\mathbf{v} \} =$$

$$= m \{ v^2 / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)} - [-c^2(1 - v^2/c^2)^{(1/2)}] \} =$$

$$= m \{ v^2 / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)} + c^2(1 - v^2/c^2)^{(1/2)} \} =$$

$$= m \{ v^2 + c^2 - v^2 \} / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)}$$

Se o limite inferior de integração corresponder ao estado de repouso do corpo no sistema de referência, o resultado será a sua energia cinética:

$$E_k = mc^2 / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)} \Big|_0^v = mc^2 / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)} - mc^2$$

Para expressar a energia cinética em função do momento, usamos a expressão que foi usada anteriormente:

$$\mathbf{p} = m \mathbf{ds} / d\tau = m (\mathbf{ds}/dt) (dt/d\tau) = m \mathbf{v} / (1 - v^2/c^2)^{(1/2)}$$

Usando o fato de que:

$$\begin{aligned} p^2 c^2 + m^2 c^4 &= m^2 v^2 c^2 / (1 - v^2/c^2) + m^2 c^4 = (m^2 v^2 c^2 + m^2 c^4 - m^2 v^2 c^2) / (1 - v^2/c^2) = \\ &= m^2 c^4 / (1 - v^2/c^2) = (E_k + mc^2)^2 \end{aligned}$$

Temos que:

$$p^2 c^2 + m^2 c^4 = (E_k + mc^2)^2 \Rightarrow E_k = (p^2 c^2 + m^2 c^4)^{(1/2)} - mc^2$$

## Anexo 17

### Lei de Biot-Savart

Para saber o campo magnético existente a uma certa distância de uma carga em movimento, podemos aplicar uma das leis de Maxwell:

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 \int \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s} + (1/c^2) \partial(\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s})/\partial t$$

A integral do campo magnético ao longo de uma curva fechada relaciona-se à corrente total que atravessa uma superfície arbitrária delimitada por essa curva, e à variação do fluxo do campo elétrico que atravessa a mesma superfície com o tempo.

Se não existir campo elétrico, ou este for constante, a equação se reduz à:

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 \int \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s}$$

Para o caso de um fio infinito retilíneo, a superfície pode ser um disco perpendicular e centrado no fio, delimitado por um círculo de raio R. Nesse caso, pela simetria da situação:

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = 2\pi R |\mathbf{B}| \Rightarrow |\mathbf{B}| = \mu_0 \int \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s} / (2\pi R) \Rightarrow$$

$$|\mathbf{B}| = \mu_0 I / (2\pi R), \text{ onde } I \text{ é a corrente elétrica no fio.}$$

No caso de um circuito fechado, com um fio circular de raio R, no qual passa uma corrente I, qual será o campo magnético no centro do círculo definido pelo fio?

Aplicando o teorema de Stokes à equação de Maxwell acima:

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \int \nabla \times \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s} \text{ para a mesma superfície atravessada pela corrente } \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}, \text{ que é a equação na forma diferencial.}$$

Como  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  e para qualquer vetor a divergência do rotacional é zero, existe um vetor  $\mathbf{A}$  tal que  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ .

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \mu_0 \mathbf{j}$$

$$\text{Usando a identidade } \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A},$$

$$\nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A} = \mu_0 \mathbf{j}$$

O vetor  $\mathbf{A}$  que satisfaz a equação  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  não é único. Se escolhermos um vetor  $\mathbf{A}'$  tal que  $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla S$ , onde S é um escalar,  $\nabla \times \mathbf{A}' = \nabla \times \mathbf{A} + \nabla \times \nabla S = \nabla \times \mathbf{A}$  porque o

rotacional de um gradiente é zero. Caso  $\nabla \cdot \mathbf{A} \neq 0$ , é sempre possível escolher um escalar  $S$  tal que  $\nabla \cdot \mathbf{A} = -\nabla \cdot \nabla S$  e fazendo  $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla S$ ,  $\nabla \cdot \mathbf{A}' = 0$ .

Logo:

$$\nabla^2 \mathbf{A} = -\mu_0 \mathbf{j}$$

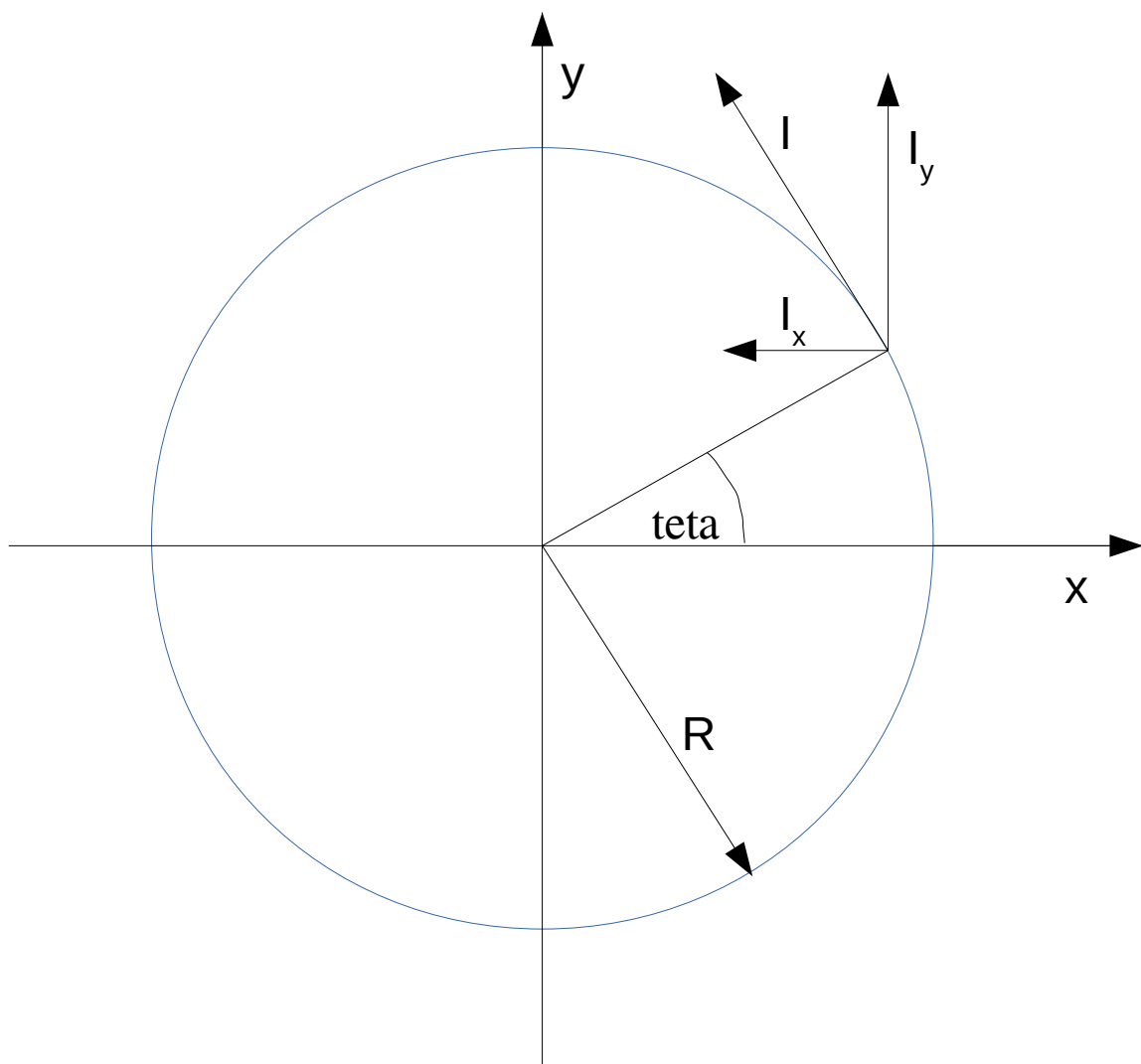
A expressão acima sintetiza 3 equações:

$$\nabla^2 A_1 = \frac{\partial^2 A_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_1}{\partial z^2} = -\mu_0 j_x$$

$$\nabla^2 A_2 = \frac{\partial^2 A_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_2}{\partial z^2} = -\mu_0 j_y$$

$$\nabla^2 A_3 = \frac{\partial^2 A_3}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_3}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_3}{\partial z^2} = -\mu_0 j_z$$

Para calcular o valor do vetor  $\mathbf{A}$  no ponto central do círculo definido pelo fio do circuito, pode-se considerar uma esfera centrada em um dos pontos do fio, passando por esse ponto central, e levar em conta apenas a contribuição desse ponto do fio para o campo. Nesse caso, todos os pontos da esfera tem densidade nula de corrente e o laplaciano é zero. Chamemos essa contribuição de  $A_1'$ . O mesmo vale para  $A_2$  e  $A_3$ .



$\nabla^2 A_1' = 0 \Rightarrow A_1' = C_1 / R + C_2$ , onde  $C_1$  é uma constante a determinar e  $C_2$  é uma constante arbitrária, que vai desaparecer, já que o que se quer são as derivadas de  $A_1'$ .  
Aplicando o teorema da divergência:

$$\int -\mu_0 j_x dv = \int \nabla \cdot (\nabla A_1') dv = \int \nabla^2 A_1' dv = \int n \cdot (\nabla A_1') ds = \int n \cdot (-C_1 \mathbf{R} / R^3) ds = -C_1 4\pi R^2 R / R^3 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_1 = \mu_0 I_x \Delta L / (4\pi) \Rightarrow A_1' = \mu_0 I_x \Delta L / (4\pi R) + C_2$$

$A_1' = \mu_0 I_x \Delta L / (4\pi R) + C_2$  e de forma similar:

$$A_2' = \mu_0 I_y \Delta L / (4\pi R) + C_2$$

Considerando o fio no plano  $xy$ ,  $R = (x^2 + y^2)^{1/2}$ . As componentes  $x$  e  $y$  do campo magnético são nulas, já que as derivadas em relação à  $z$  são zero e  $A_3' = 0$ , (já que  $j_z = 0$ ).

A componente  $z$  do campo magnético para esse ponto do fio é:

$$B_z' = \partial A_1' / \partial y - \partial A_2' / \partial x = \mu_0 \Delta L / (4\pi) [(-y I_x / R^3) + (x I_y / R^3)]$$

$$x = R \cos(\theta), y = R \sin(\theta), \Delta L = R \Delta \theta, I_x = -I \sin(\theta) \text{ e } I_y = I \cos(\theta)$$

$$B_z' = \mu_0 I \Delta \theta / (4\pi R) [\sin^2(\theta) + \cos^2(\theta)]$$

Integrando todas as contribuições das porções do fio:

$$B_z = \mu_0 I 2\pi / (4\pi R) = \mu_0 I / (2R)$$

Os valores do campo magnético para um fio infinito e para o centro de um circuito circular aparecem na literatura algumas vezes como leis de Biot-Savart, e foram historicamente obtidos antes de Maxwell, mas como foi mostrado, podem ser derivados a partir de suas equações.

## Anexo 18

### *Momento de dipolo magnético*

Uma consequência de existir uma força sobre uma carga em movimento num campo magnético é que uma corrente elétrica num circuito fechado nas mesmas condições está sujeita a um torque.

Por exemplo, um circuito de forma retangular em que dois lados estejam paralelos ao campo e 2 lados normais, sobre esses últimos haverá um binário tendente a girar o circuito (ver figura na página seguinte). Se os lados normais tiverem comprimento  $L_n$ , a força sobre cada um desses lados será:

$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = qL_n/T \times \mathbf{B} = L_n I \times \mathbf{B}$ , onde  $\mathbf{B}$  é o campo e  $I$  a corrente no fio. Como  $I$  e  $\mathbf{B}$  são perpendiculares nesses trechos,  $|\mathbf{F}| = IL_n B$ . O módulo do torque será  $|\mathbf{T}| = IL_n B L_p$ , onde  $L_p$  é o comprimento do lado paralelo ao campo, que é a distância entre os lados normais. Como  $L_n L_p$  é a área do circuito,  $|\mathbf{T}| = IAB$ .

Assim que o circuito comece a girar, as forças continuam as mesmas, mas a distância entre elas diminui, até chegar a zero quando o giro completar 90 graus. Se girarmos mais 90 graus, o torque será no sentido oposto. Se definirmos esse ângulo correspondente ao torque nulo como zero, a expressão geral do torque será:

$$|\mathbf{T}| = IAB \sin(\theta).$$

Se definirmos o vetor dipolo magnético  $\mathbf{M} = IA\mathbf{u}$ , onde  $\mathbf{u}$  é um vetor unitário normal ao circuito:

$$\mathbf{T} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}.$$

A variação da energia potencial associada ao dipolo pode ser calculada por:

$E = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{L}$ , e como o deslocamento das forças é um arco,  $|d\mathbf{L}| = (L_p/2)d\theta$ , onde  $L_p/2$  é o raio de giro. Como são 2 forças opostas, e como  $d\mathbf{L}$  é paralelo a  $\mathbf{u}$ . A integral tem sinal negativo porque o deslocamento tem o sentido contrário à força:

$$E = -\int L_p \mathbf{F} \cdot \mathbf{u} d\theta = -\int L_p |\mathbf{F}| \cos(\pi/2 + \theta) d\theta = \int L_p |\mathbf{F}| \sin(\theta) d\theta$$

$$|\mathbf{F}| = |IL_n \mathbf{B}|$$

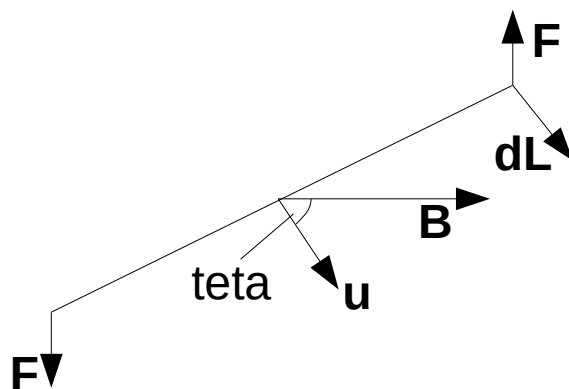
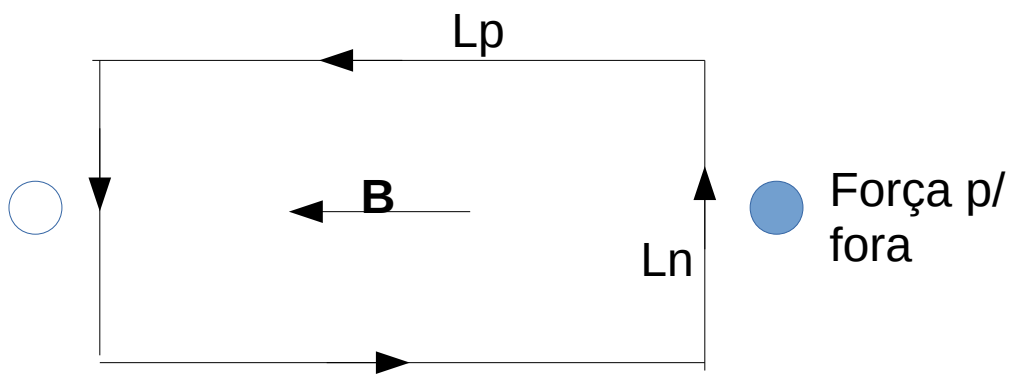
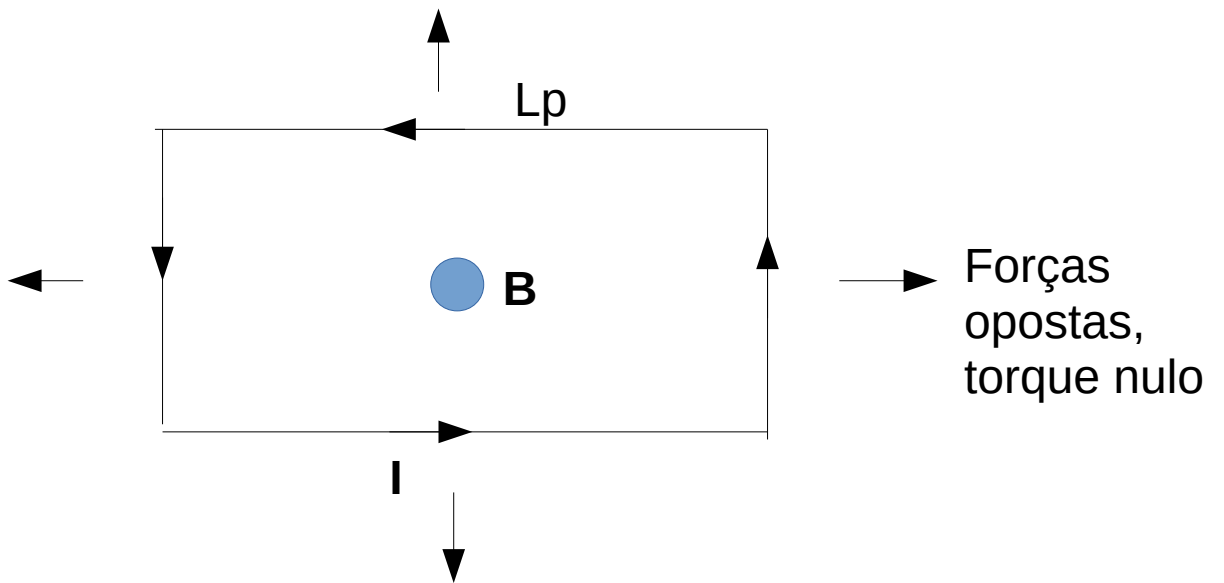
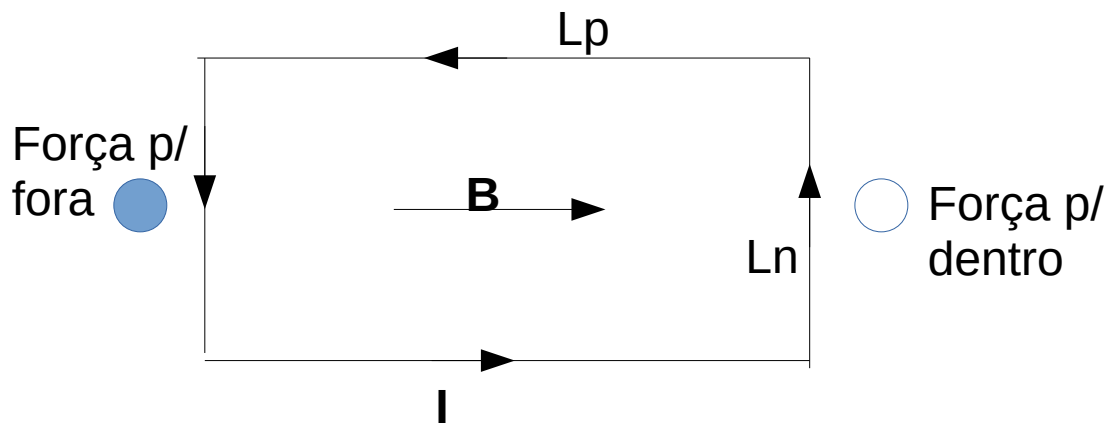
$$E = \int L_p L_n I |\mathbf{B}| \sin(\theta) d\theta = \int AI |\mathbf{B}| \sin(\theta) d\theta = \int |\mathbf{M}| |\mathbf{B}| \sin(\theta) d\theta \Rightarrow$$

$$E = -|\mathbf{M}| |\mathbf{B}| \cos(\theta).$$

$$E = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$$

O valor mínimo da energia será para  $\theta = 0$  e o valor máximo para  $\theta = \pi$





## Anexo 19

Relação de Kramer e o valor esperado de  $1/r^3$

A equação radial para o átomo de hidrogênio:

$$(-\hbar^2/(2m))\partial u^2/\partial r^2 + (\hbar^2/(2m))L(L+1)/r^2 u + V(r)u = Eu$$

Como  $V(r) = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ , o raio de Bohr  $a = (4\pi\hbar^2\epsilon_0) / (me^2)$  e a energia  $E = -me^4/(32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2)(1/n^2) \Rightarrow e^4/(16\pi^2\epsilon_0^2) = \hbar^4/(m^2a^2)$

$$V(r) = -\hbar^2/(amr)$$

$$E_n = -\hbar^2/(2ma^2)(1/n^2)$$

Substituindo na equação:

$$(-\hbar^2/(2m))\partial u^2/\partial r^2 + (\hbar^2/(2m))L(L+1)/r^2 u - \hbar^2/(amr)u = -\hbar^2/(2ma^2)(1/n^2)u \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\partial u^2/\partial r^2 + L(L+1)/r^2 u - 2/(ar)u + 1/(a^2n^2)u = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \partial u^2/\partial r^2 = (L(L+1)/r^2 - 2/(ar) + 1/(a^2n^2))u$$

$$\int \partial u^2/\partial r^2 u r^s dr = \int (L(L+1)/r^2 - 2/(ar) + 1/(a^2n^2))u^2 r^s dr =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle u | [(L(L+1)r^{(s-2)} - 2r^{(s-1)}/a + r^s/(a^2n^2))] | u \rangle dr$$

$$= L(L+1)\langle r^{(s-2)} \rangle - 2\langle r^{(s-1)} \rangle/a + \langle r^s \rangle/(a^2n^2)$$

$$\text{Mas } \int \partial u^2/\partial r^2 u r^s dr = \int d[r^s u (\partial u/\partial r)] - \int (\partial u/\partial r)(\partial u/\partial r) r^s dr - \int s r^{(s-1)} u (\partial u/\partial r) dr$$

$$\int (\partial u/\partial r)(\partial u/\partial r) r^s dr = (1/(s+1)) \int d[r^{s+1} (\partial u/\partial r)(\partial u/\partial r)] - (2/(s+1)) \int r^{s+1} (\partial^2 u/\partial r^2)(\partial u/\partial r) dr$$

$$\int r^{(s)} u (\partial u/\partial r) dr = (1/2) \int d[u^2 r^s] - (s/2) \int r^{(s-1)} u^2 dr$$

Nas 3 expressões acima de integral por partes,  $u$  e suas derivadas tendem a zero mais rapidamente que  $r^s$  em  $-\infty$  e  $+\infty$ , portanto:

$$[r^{s+1} (\partial u/\partial r)(\partial u/\partial r)]_{-\infty}^{+\infty} [r^s u (\partial u/\partial r)]_{-\infty}^{+\infty} \text{ e } [u^2 r^s]_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\partial u/\partial r)(\partial u/\partial r) r^s dr = - (2/(s+1)) \int_{-\infty}^{+\infty} r^{s+1} (\partial^2 u/\partial r^2)(\partial u/\partial r) dr$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} r^{(s)} u (\partial u/\partial r) dr = - (s/2) \int_{-\infty}^{+\infty} r^{(s-1)} u^2 dr$$

Logo:

$$\int \partial u^2/\partial r^2 u r^s dr = (2/(s+1)) \int_{-\infty}^{+\infty} r^{s+1} (\partial^2 u/\partial r^2)(\partial u/\partial r) dr + (s(s-1)/2) \int_{-\infty}^{+\infty} r^{(s-2)} u^2 dr \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int \partial u^2 / \partial r^2 u r^s dr = (2/(s+1)) \int_{-\infty}^{+\infty} r^{s+1} (\partial^2 u / \partial r^2) (\partial u / \partial r) dr + (s(s-1)/2) \langle r^{(s-2)} \rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow L(L+1) \langle r^{(s-2)} \rangle - 2 \langle r^{(s-1)} \rangle / a + \langle r^s \rangle / (a^2 n^2) = (2/(s+1)) \int_{-\infty}^{+\infty} r^{s+1} (\partial^2 u / \partial r^2) (\partial u / \partial r) dr + (s(s-1)/2) \langle r^{(s-2)} \rangle \Rightarrow$$

$$[L(L+1) - s(s-1)/2] \langle r^{(s-2)} \rangle - 2 \langle r^{(s-1)} \rangle / a + \langle r^s \rangle / (a^2 n^2) = (2/(s+1)) \int_{-\infty}^{+\infty} r^{s+1} (\partial^2 u / \partial r^2) (\partial u / \partial r) dr$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} r^{s+1} (\partial^2 u / \partial r^2) (\partial u / \partial r) dr = (s+1) [L(L+1)/2 - s(s-1)/4] \langle r^{(s-2)} \rangle - (s+1) \langle r^{(s-1)} \rangle / a + (s+1) \langle r^s \rangle / (2a^2 n^2) =$$

$$= [(s+1)L(L+1)/2 - s(s^2-1)/4] \langle r^{(s-2)} \rangle - (s+1) \langle r^{(s-1)} \rangle / a + (s+1) \langle r^s \rangle / (2a^2 n^2)$$

Mas,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} r^{s+1} (\partial^2 u / \partial r^2) (\partial u / \partial r) dr = \int_{-\infty}^{+\infty} r^{s+1} (L(L+1)/r^2 - 2/(ar) + 1/(a^2 n^2)) u (\partial u / \partial r) dr =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} [L(L+1) r^{s-1} - (2/a) r^s + r^{s+1}/(a^2 n^2)] u (\partial u / \partial r) dr$$

$$\text{Usando o resultado de que: } \int_{-\infty}^{+\infty} r^s u (\partial u / \partial r) dr = - (s/2) \langle r^{(s-1)} \rangle \Rightarrow$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} r^{s+1} (\partial^2 u / \partial r^2) (\partial u / \partial r) dr =$$

$$= - ((s-1)/2) L(L+1) \langle r^{s-2} \rangle + (2/a)(s/2) \langle r^{(s-1)} \rangle - 1/(a^2 n^2) ((s+1)/2) \langle r^s \rangle$$

$$\text{Logo: } [(s+1)L(L+1)/2 - s(s^2-1)/4] \langle r^{(s-2)} \rangle - (s+1) \langle r^{(s-1)} \rangle / a + (s+1) \langle r^s \rangle / (2a^2 n^2) = -$$

$$((s-1)/2) L(L+1) \langle r^{s-2} \rangle + (2/a)(s/2) \langle r^{(s-1)} \rangle - 1/(a^2 n^2) ((s+1)/2) \langle r^s \rangle \Rightarrow$$

$$[(s+1)/(2a^2 n^2) + 1/(a^2 n^2) ((s+1)/2)] \langle r^s \rangle - [(s+1)/a + (2/a)(s/2)] \langle r^{(s-1)} \rangle + [(s+1)L(L+1)/2 -$$

$$s(s^2-1)/4 + ((s-1)/2) L(L+1)] \langle r^{(s-2)} \rangle = 0$$

$$[(s+1)(2n^2) + 1/(n^2) ((s+1)/2)] \langle r^s \rangle - [(s+1)a + (2a)(s/2)] \langle r^{(s-1)} \rangle + [(s+1)L(L+1)/2 - s(s^2-1)/4$$

$$+ ((s-1)/2) L(L+1)] a^2 \langle r^{(s-2)} \rangle = 0$$

$$[(s+1)/n^2] \langle r^s \rangle - [2s + 1] a \langle r^{(s-1)} \rangle + s/4 [(2L + 1)^2 - s^2] a^2 \langle r^{(s-2)} \rangle = 0$$

A expressão acima é chamada de relação de Kramer, e permite calcular valores médios de potências de r.

Fazendo agora s = -1:

$$[(-1+1)/n^2] \langle 1/r \rangle - [-2 + 1] a \langle 1/r^2 \rangle - 1/4 [(2L + 1)^2 - (-1)^2] a^2 \langle 1/r^3 \rangle = 0 \Rightarrow$$

$$a\langle 1/r^2 \rangle = L(L+1)a^2\langle 1/r^3 \rangle \Rightarrow \langle 1/r^3 \rangle = \langle 1/r^2 \rangle / [aL(L+1)]$$

Como já foi visto para a correção relativística que:

$$\langle 1/r^2 \rangle = 1/(n^3 a^2 (L+1/2)) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle 1/r^3 \rangle = 1/[n^3 a^3 L(L+1)(L+1/2)]$$

## Anexo 20

Momento angular e de dipolo magnético de uma esfera de raio R:

$$0 \text{ elemento de volume} = dV = r \sin(\theta) d\varphi r d\theta dr = r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi$$

0 momento angular desse elemento é:

$$d\mathbf{L} = \mathbf{r} \times d\mathbf{p} = r \sin(\theta) v d\mathbf{m} = \rho_m r \sin(\theta) v dV = \rho_m r \sin(\theta) v r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi$$

Integrando para toda a esfera:

$$|\mathbf{L}| = \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \rho_m r^3 \sin^2(\theta) \omega r (\sin(\theta)) dr d\theta d\varphi = \omega \rho_m \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^4 \sin^3(\theta) dr d\theta d\varphi$$

$$= 2\pi \omega \rho_m \int_0^R r^4 (-\cos(\theta) + \cos^3(\theta)/3)_0^\pi dr = 2\pi \omega \rho_m \int_0^R r^4 (1 - 1/3 - (-1 + 1/3)) dr d\theta$$

$$= 8/3 \pi \omega \rho_m \int_0^R r^4 dr = 8/3 \pi \omega \rho_m R^5 / 5$$

Como a massa da esfera é  $\rho(4/3\pi R^3) \Rightarrow$

$$|\mathbf{L}| = 8/3 \pi \omega 3M / (4\pi R^3) R^5 / 5 = (2/5) MR^2 \omega$$

Se a esfera tiver uma carga uniformemente distribuída podemos expressar a força magnética gerada por um campo uniforme  $\mathbf{B}$  sobre um elemento de volume da carga em movimento dessa esfera girante (considerado giro em torno do eixo z):

$$d\mathbf{F} = dq \mathbf{v} \times \mathbf{B} = \rho_e dV \omega (\mathbf{r} \times \mathbf{k}) \times \mathbf{B} = \rho_e r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \omega (\mathbf{r} \times \mathbf{k}) \times \mathbf{B}$$

$$0 \text{ torque elementar é } \mathbf{r} \times d\mathbf{F} = \rho_e r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \omega \mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{k}) \times \mathbf{B} =$$

O vetor  $\mathbf{r} \times \mathbf{k} = y\mathbf{i} - x\mathbf{j}$

$$\mathbf{r} \times (y\mathbf{i} - x\mathbf{j}) \times \mathbf{B} = \mathbf{r} \times [(-xB_z)\mathbf{i} + (-yB_z)\mathbf{j} + (xB_x + yB_y)\mathbf{k}] =$$

$$= [y(xB_x + yB_y) + yzB_z]\mathbf{i} + [-xzB_z - x(xB_x + yB_y)]\mathbf{j} + [0]\mathbf{k}$$

Os componente desse vetor torque elementar são então:

$$dT_x = r^4 [\sin(\theta) \sin(\varphi) (\sin(\theta) \cos(\varphi) B_x + \sin(\theta) \sin(\varphi) B_y) +$$

$$\sin(\theta) \sin(\varphi) \cos(\theta) B_z] \rho_e \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \omega =$$

$$= r^4 [\sin^3(\theta) \sin(\varphi) \cos(\varphi) B_x + \sin^3(\theta) \sin^2(\varphi) B_y + \sin^2(\theta) \sin(\varphi) \cos(\theta) B_z] \rho_e \omega dr d\theta d\varphi$$

$$dT_y = r^4 [-\sin(\theta) \cos(\varphi) (\sin(\theta) \cos(\varphi) B_x + \sin(\theta) \sin(\varphi) B_y) -$$

$$\sin(\theta) \cos(\varphi) \cos(\theta) B_z] \rho_e \sin(\theta) dr d\theta d\varphi \omega =$$

$$= r^4[-\text{sen}^3(\theta)\cos^2(\varphi)B_x - \text{sen}^3(\theta)\text{sen}(\varphi)\cos(\varphi)B_y - \text{sen}^2(\theta)\cos(\varphi)\cos(\theta)B_z]\rho_e\omega\text{drd}\theta\text{d}\varphi$$

Integrando essas componentes apenas em  $d\varphi$  de 0 a  $2\pi$  obtemos o torque sobre um anel da esfera:

$$\int_0^{2\pi} dT_x = \int_0^{2\pi} r^4[\text{sen}^3(\theta)\text{sen}(\varphi)\cos(\varphi)B_x + \text{sen}^3(\theta)\text{sen}^2(\varphi)B_y + \text{sen}^2(\theta)\text{sen}(\varphi)\cos(\theta)B_z]\rho_e\omega\text{drd}\theta\text{d}\varphi =$$

$$= r^4[\text{sen}^3(\theta)B_x\{-\cos(2\varphi)/2\}_0^{2\pi} + \text{sen}^3(\theta)B_y/2\{1 - \cos(2\varphi)\}_0^{2\pi} - \text{sen}^2(\theta)\cos(\theta)B_z\{-\cos(\varphi)\}_0^{2\pi}]\rho_e\omega\text{drd}\theta =$$

$$= \pi r^4 \text{sen}^3(\theta) B_y \rho_e \omega \text{drd}\theta$$

$$\int_0^{2\pi} dT_y = \int_0^{2\pi} r^4[-\text{sen}^3(\theta)\cos^2(\varphi)B_x - \text{sen}^3(\theta)\text{sen}(\varphi)\cos(\varphi)B_y - \text{sen}^2(\theta)\cos(\varphi)\cos(\theta)B_z]\rho_e\omega\text{drd}\theta\text{d}\varphi =$$

$$r^4[-\text{sen}^3(\theta)B_x/2\{\cos(2\varphi) + 1\}_0^{2\pi} + B_y\text{sen}^3(\theta)/2\{\cos(2\varphi)\}_0^{2\pi}]\rho_e\omega\text{drd}\theta =$$

$$= -\pi r^4 \text{sen}^3(\theta) B_x \rho_e \omega \text{drd}\theta$$

Como  $dT_z = 0$ , pode-se escrever:

$$dT_x = dM_y B_z - dM_z B_y \Rightarrow dM_z = -\pi r^4 \text{sen}^3(\theta) \rho_e \omega \text{drd}\theta \text{ se } dM_y = 0$$

$$dT_y = dM_z B_x - dM_x B_z \Rightarrow dM_z = -\pi r^4 \text{sen}^3(\theta) \rho_e \omega \text{drd}\theta \text{ se } dM_x = 0$$

Há portanto um vetor  $d\mathbf{M}$  tal que  $d\mathbf{T} = d\mathbf{M} \times \mathbf{B}$ , com a mesma direção do momento angular, que é a direção do eixo de giro.

Integrando agora  $d\mathbf{M}$  para toda a esfera:

$$|\mathbf{M}| = M_z = \int_0^R \int_0^\pi -\pi r^4 \text{sen}^3(\theta) \rho_e \omega \text{drd}\theta = -\pi \rho_e \omega \int_0^R \int_0^\pi r^4 \text{sen}^3(\theta) \text{drd}\theta$$

$$\text{Mas } \text{sen}^4(\theta) = \text{sen}^2(\theta)\text{sen}^2(\theta) = (1/4)(1 - \cos(2\theta))(1 - \cos(2\theta)) =$$

$$= (1/4)[1 - 2\cos(2\theta) + \cos^2(2\theta)] = (1/4)[1 - 2\cos(2\theta) + (\cos(4\theta) + 1)/2] =$$

$$= (1/4)[3/2 - 2\cos(2\theta) + (1/2)\cos(4\theta)] = 3/8 - (1/2)\cos(2\theta) + (1/8)\cos(4\theta)$$

$$\Rightarrow |\mathbf{M}| = -\pi \rho_e \omega \int_0^R r^4 (-\cos(\theta) + \cos^3(\theta)/3)_0^\pi \text{dr} = -\pi \rho_e \omega \int_0^R r^4 (-(-1-1) + (-1/3-1/3))_0^\pi \text{dr}$$

$$= -(4/3)\pi\rho_e\omega\int_0^R r^4 dr = -(4/3)\pi\rho_e\omega R^5/5 = -4/15 \pi\rho_e\omega R^5$$

Como a carga total  $q = \rho_e V = \rho_e(4/3)\pi R^3$

$$|\mathbf{M}| = -4/15 \pi(3q/(4\pi R^3))\omega R^5 = -(1/5)q\omega R^2$$

Comparando com o momento angular da esfera girante, a relação:

$$|\mathbf{M}| / |\mathbf{L}| = [(1/5)q\omega R^2] / [(2/5)MR^2\omega] = q/(2M)$$

## Anexo 21

Cálculo de  $\langle 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rangle$  para o átomo de Hélio

$$\begin{aligned} \langle 1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rangle &= \int_V \langle \Psi | 1/(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) | \Psi \rangle d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = \\ &= [X^3/(\pi a^3)]^2 \int_V \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) / (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

Para facilitar a integração, ao integrar em relação a  $\mathbf{r}_2$  orientamos os eixos de modo que  $\mathbf{r}_1$  fique no eixo z, de modo que  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = (r_2^2 + r_1^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta))^{1/2}$ .  $\theta$  é o ângulo entre os vetores e também aqui o ângulo polar com a vertical. Assim trabalhamos em coordenadas polares esféricas com o elemento de volume:

$d^3\mathbf{r}_2 = r_2^2 \sin(\theta) dr_2 d\theta d\phi$  e a integral se torna:

$$[X^3/(\pi a^3)]^2 \int_V \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) / ((r_2^2 + r_1^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta))^{1/2}) r_2^2 \sin(\theta) dr_2 d\theta d\phi$$

A Integral em relação a  $\phi = 2\pi$  restando:

$$2\pi [X^3/(\pi a^3)]^2 \int \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) / ((r_2^2 + r_1^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta))^{1/2}) r_2^2 \sin(\theta) dr_2 d\theta$$

Integrando em relação a teta:

$$2\pi [X^3/(\pi a^3)]^2 \int \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) ((r_2^2 + r_1^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta))^{1/2}) / (r_1 r_2) \Big|_0^\pi r_2^2 dr_2 =$$

$$2\pi [X^3/(\pi a^3)]^2 \int \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) ((r_2^2 + r_1^2 + 2r_1 r_2)^{1/2} - (r_2^2 + r_1^2 - 2r_1 r_2)^{1/2}) / (r_1 r_2) r_2^2 dr_2$$

$$2\pi [X^3/(\pi a^3)]^2 \int \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) ((r_1 + r_2) - |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) / (r_1 r_2) r_2^2 dr_2 =$$

$$2\pi [X^3/(\pi a^3)]^2 \int \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) (2/r_1) r_2^2 dr_2 \text{ ( se } r_1 > r_2 \text{ )}$$

$$2\pi [X^3/(\pi a^3)]^2 \int \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) (2/r_2) r_2^2 dr_2 \text{ ( se } r_1 < r_2 \text{ )}$$

$$2\pi [X^3/(\pi a^3)]^2 \left\{ \int_0^{r_1} \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) (2r_2^2/r_1) dr_2 + \int_{r_1}^\infty \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) (2r_2) dr_2 \right\} =$$

$$= 4\pi [X^3/(\pi a^3)]^2 \left\{ (1/r_1) \int_0^{r_1} \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) (r_2) dr_2 \right\}$$

A resolução desse tipo de integrais está no [anexo 7](#)

$$\int \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) r_2^2 dr_2 = [r_2^2/(-2X/a) - 2r_2/(-2X/a)^2 + 2/(-2X/a)^3] \exp(-2X(r_1 + r_2)/a)$$

$$\int \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) r_2 dr_2 = [r_2/(-2X/a) - 1/(-2X/a)^2] \exp(-2X(r_1 + r_2)/a)$$

Logo:



$$(1/r_1) \int_0^{r_1} \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) r_2^2 dr_2 = (1/r_1) [r_2^2/(-2X/a) - 2r_2/(-2X/a)^2 + 2/(-2X/a)^3] \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) \Big|_0^{r_1} =$$

$$= (1/r_1) [r_1^2/(-2X/a) - 2r_1/(-2X/a)^2 + 2/(-2X/a)^3] \exp(-2X(r_1 + r_1)/a) - 2/(-2X/a)^3 \exp(-2X(r_1)/a) =$$

$$= [r_1/(-2X/a) - 2/(-2X/a)^2 + 2/(r_1(-2X/a)^3)] \exp(-4Xr_1/a) - [2/(r_1(-2X/a)^3)] \exp(-2Xr_1/a)$$

$$\int_{r_1}^{\infty} \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) (r_2) dr_2 = [r_2/(-2X/a) - 1/(-2X/a)^2] \exp(-2X(r_1 + r_2)/a) \Big|_{r_1}^{\infty} =$$

$$= - [r_1/(-2X/a) - 1/(-2X/a)^2] \exp(-2X(r_1 + r_1)/a) = [-r_1/(-2X/a) + 1/(-2X/a)^2] \exp(-4Xr_1/a)$$

A integral completa em relação a  $r_1$  incluindo as constantes:

$$4\pi [X^3/(\pi a^3)]^2 [ - 1/(-2X/a)^2 + 2/(r_1(-2X/a)^3) ] \exp(-4Xr_1/a) - 2/(r_1(-2X/a)^3) \exp(-2Xr_1/a)$$

Evidenciando  $(a/2X)^3$  e  $(2/r_1) \rightarrow$

$$(1/r_1) [X^3/(\pi a^3)] [ -1 - (Xr_1/a) ] \exp(-4Xr_1/a) + \exp(-2Xr_1/a) \Rightarrow$$

Agora essa expressão deve ser integrada em relação a  $r_1$ :

$$\int_0^{\infty} (1/r_1) [X^3/(\pi a^3)] [ (-Xr_1/a - 1) \exp(-4Xr_1/a) + \exp(-2Xr_1/a) ] r_1^2 \sin(\theta) dr_1 d\theta$$

Como definimos que  $r_1$  está no eixo z, ele é agora independente de  $\theta$ , e as integrais angulares são:

$$\varphi \Big|_0^{2\pi} \rightarrow 2\pi \text{ e } -\cos(\theta) \Big|_0^{\pi} \rightarrow 2 \Rightarrow \text{resultam em } 4\pi.$$

$$\int_0^{\infty} (4\pi) [X^3/(\pi a^3)] [ (-X/a)r_1^2 - r_1 ] \exp(-4Xr_1/a) + r_1 \exp(-2Xr_1/a) dr_1$$

Seguindo a solução das integrais do [anexo 7](#):

$$\text{a) } \int r_1 \exp(-4Xr_1/a) dr_1 = [r_1/(-4X/a) - 1/(-4X/a)^2] \exp(-4Xr_1/a)$$

$$\text{b) } \int r_1 \exp(-2Xr_1/a) dr_1 = [r_1/(-2X/a) - 1/(-2X/a)^2] \exp(-2Xr_1/a)$$

$$\text{c) } \int r_1^2 \exp(-4Xr_1/a) dr_1 = [r_1^2/(-4X/a) - 2r_1/(-4X/a)^2 + 2/(-4X/a)^3] \exp(-4Xr_1/a)$$

Cada uma deve ser integrada de 0 a  $\infty$ :

$$\text{a) } 1/(-4X/a)^2$$

$$\text{b) } 1/(-2X/a)^2$$

$$c) -2/(-4X/a)^3$$

O resultado completo será:

$$\langle 1/|r_1 - r_2| \rangle = 4[X^3/a^3][(-1/(-4X/a)^2 + (X/a)2/(-4X/a)^3 + 1/(-2X/a)^2] =$$

$$= 4[X^3/a^3][-1/(16(-X/a)^2) - 1/(32(-X/a)^2) + (1/(4(-X/a)^2))] =$$

$$= 4[X^3/a^3][-3/(32(-X/a)^2) + (1/(4(-X/a)^2))] = [X/a][-3/8 + 1]$$

= 5/8[X/a] (comparando com  $\langle 1/r_1 \rangle$  e  $\langle 1/r_2 \rangle$ , a distância esperada média entre os elétrons é maior que a distância esperada de cada um deles para o núcleo, o que é um resultado coerente já que eles se repelem)

## Anexo 22

Cálculo de  $I = \int_V \Psi_1 \Psi_2 dV$  para a molécula de hidrogênio

Se parametrizarmos o valor esperado do Hamiltoniano em função de  $R$  (distância entre os prótons), as duas variáveis  $r_1$  e  $r_2$  podem ser transformadas em uma só, pois se a posição do elétron for monitorada pelo vetor  $\mathbf{r}$ , o próton 1 por  $\mathbf{R}_1$  e o próton 2 por  $\mathbf{R}_2$ :

$$r_1 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|, \quad r_2 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2| \quad \text{e} \quad R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|.$$

Se trabalharmos no referencial em que os prótons estão em repouso (já que consideramos sua energia cinética muito pequena), a única variável é  $\mathbf{r}$ .

Nesse caso, com um modelamento geométrico similar ao usado para o átomo de hélio, o próton 1 é colocado na origem, e o próton 2 a uma distância  $R$  positiva no eixo dos  $z$ . Isso permite trabalhar a integral em coordenadas polares esféricas:

$$r_1 = |\mathbf{r}| = r, \quad \text{e} \quad r_2 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2| = |\mathbf{r} - \mathbf{R}| = (r^2 + R^2 - 2rR\cos(\theta))^{(1/2)} \quad \text{e a integral se torna}$$

$$\int_V \Psi_1 \Psi_2 dV = 1/(\pi a^3) \int_V \exp(-(r + (r^2 + R^2 - 2rR\cos(\theta))^{(1/2)})/a) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi$$

A integral em  $\phi$  é simplesmente  $2\pi$ , e para integrar em  $\theta$  podemos retirar da integral o termo em  $r$  da exponencial fora da raiz:

$$\int_V \Psi_1 \Psi_2 dV = 2\pi/(\pi a^3) \int_r r^2 \exp(-r/a) \int_\theta \exp(-(r^2 + R^2 - 2rR\cos(\theta))^{(1/2)})/a) \sin(\theta) dr d\theta$$

$$\text{Chamando } u = (r^2 + R^2 - 2rR\cos(\theta))^{(1/2)}, \quad du = (1/u)rR\sin(\theta)d\theta \text{ se}$$

Tomando agora apenas a integral em  $\theta$ :

$$\int_\theta \exp(-(r^2 + R^2 - 2rR\cos(\theta))^{(1/2)})/a) \sin(\theta) d\theta = (1/(rR)) \int_u \exp(-u/a) u du$$

Conforme o anexo 7 essa última integral é:

$$\int_u \exp(-u/a) u du = [u/(-1/a) - 1/(-1/a)^2] \exp(-u/a) = -a(u + a) \exp(-u/a)$$

Os limites de integração se tornam:

$$\theta = 0 \Rightarrow u = |\mathbf{r} - \mathbf{R}| = |r - R| \quad (r - R \text{ quando } r > R \text{ e } R - r \text{ quando } r < R)$$

$$\theta = \pi \Rightarrow u = |\mathbf{r} - \mathbf{R}| = r + R$$

$$\text{Logo } \int_u \exp(-u/a) u du = a/(rR) [(|r - R| + a) \exp(-|r - R|/a) - (r + R + a) \exp(-(r + R)/a)]$$

Podemos agora finalizar com a integral em  $r$ :

$$\int_V \Psi_1 \Psi_2 dV = 2/(Ra^2) \int_r r \exp(-r/a) [(|r - R| + a) \exp(-|r - R|/a) - (r + R + a) \exp(-(r + R)/a)] dr$$

A integral se separa devido aos limites de integração até R e de R ao infinito por causa do termo  $|r - R|$ :

$$\int_V \Psi_1 \Psi_2 dV = 2/(Ra^2) \left\{ \int_0^R r [(R - r + a) \exp(-R/a)] dr + \int_R^\infty r [(r - R + a) \exp(-(2r - R)/a)] dr - \int_0^\infty r [(r + R + a) \exp(-(2r + R)/a)] dr \right\}$$

A primeira integral(1)

$$\begin{aligned} \int_0^R r [(R - r + a) \exp(-R/a)] dr &= \exp(-R/a) [Rr^2/2 - r^3/3 + ar^2/2]_0^R = \\ &= \exp(-R/a) [R^3/2 - R^3/3 + aR^2/2] = (1/2)R^2 \exp(-R/a) [R/3 + a] \end{aligned}$$

A segunda integral(2):

$$\begin{aligned} \int_R^\infty r [(r - R + a) \exp(-(2r - R)/a)] dr &= \exp(R/a) \int_R^\infty r [(r - R + a) \exp(-2r/a)] dr = \\ \exp(R/a) [\int_R^\infty r^2 \exp(-2r/a) dr - R \int_R^\infty r \exp(-2r/a) dr + a \int_R^\infty \exp(-2r/a) dr] &= \end{aligned}$$

Dessas integrais, a primeira (2.1):

$$\int_R^\infty r^2 \exp(-2r/a) dr = [r^2/(-2/a) - 2r/(-2/a)^2 + 2/(-2/a)^3] \exp(-2r/a) \Big|_R^\infty = -[R^2/(-2/a) - 2R/(-2/a)^2 + 2/(-2/a)^3] \exp(-2R/a) = (a/2)[aR + R^2 + a^2/2] \exp(-2R/a)$$

A segunda é(2.2):

$$\begin{aligned} R \int_R^\infty r \exp(-2r/a) dr &= R[r/(-2/a) - 1/(-2/a)^2] \exp(-2r/a) \Big|_R^\infty = \\ &= -R[-aR/2 - a^2/4] \exp(-2R/a) = (aR/2)[R + a/2] \end{aligned}$$

A terceira é(2.3):

$$a \int_R^\infty \exp(-2r/a) dr = -a[-aR/2 - a^2/4] \exp(-2R/a) = a^2/2 [R + a/2] \exp(-2R/a)$$

Portanto a segunda integral(2) é:

$$\begin{aligned} \exp(R/a) \{ (a/2)[aR + R^2 + a^2/2] - (aR/2)[R + a/2] + a^2/2 [R + a/2] \} \exp(-2R/a) &= \\ = (a/2) \exp(-R/a) \{ [aR + R^2 + a^2/2] - R[R + a/2] + a[R + a/2] \} &= \\ = (a^2/2) \exp(-R/a) [a + 3R/2] \end{aligned}$$

A terceira integral(3) é:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r [(r + R + a) \exp(-(2r + R)/a)] dr &= \\ = \exp(-R/a) [\int_0^\infty r^2 \exp(-2r/a) dr + R \int_0^\infty r \exp(-2r/a) dr + a \int_0^\infty \exp(-2r/a) dr] &= \end{aligned}$$

Dessas integrais, a primeira é(3.1):

$$\int_0^{\infty} r^2 \exp(-2r/a) dr = [r^2/(-2/a) - 2r/(-2/a)^2 + 2/(-2/a)^3] \exp(-2r/a) \Big|_0^{\infty} = -2/(-2/a)^3 = a^3/4$$

A segunda é(3.2):

$$R \int_0^{\infty} \exp(-2r/a) dr = R[r/(-2/a) - 1/(-2/a)^2] \exp(-2r/a) \Big|_0^{\infty} = Ra^2/4$$

A terceira é(3.3):

$$a \int_0^{\infty} \exp(-2r/a) dr = a[r/(-2/a) - 1/(-2/a)^2] \exp(-2r/a) \Big|_0^{\infty} = a^3/4$$

Portanto a terceira integral (3) é:

$$\exp(-R/a)[a^3/4 + Ra^2/4 + a^3/4] = a^2/4 \exp(-R/a)[a + R + a] = (a^2/4) \exp(-R/a)[2a + R]$$

Voltando à integral original:

$$\begin{aligned} \int_V \Psi_1 \Psi_2 dV &= 2/(Ra^2) \exp(-R/a) \{ (1/2)R^2[R/3 + a] + (a^2/2)[a + 3R/2] - (a^2/4)[2a + R] \} \\ &= 1/(Ra^2) \exp(-R/a) \{ R^2[R/3 + a] + a^2[a + 3R/2] - (a^2/2)[2a + R] \} = \\ &= 1/a^2 \exp(-R/a) [R^2/3 + aR + a^2] = \exp(-R/a) [1 + R/a + (1/3)(R/a)^2] \end{aligned}$$

Essa integral, que vamos chamar de I, tende a zero quando R tende a infinito, e a 1 quando R tende a zero, e é chamada integral de superposição, por ser uma medida do quanto as funções de onda  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  se superpõem. Resumindo:

$$I = \int_V \Psi_1 \Psi_2 dV = \exp(-R/a) [1 + R/a + (1/3)(R/a)^2]$$

## Anexo 23

Cálculo de  $\langle \Psi_1 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle$  para a molécula de hidrogênio:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_1 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle &= 1/(\pi a^3) \int_V (1/r_2) \exp(-2r_1/a) dV = \\ &= 1/(\pi a^3) \int_V (1/(r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta)))^{(1/2)} \exp(-2r_1/a) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi\end{aligned}$$

A integral em  $\varphi$  é  $2\pi \Rightarrow$

$$\langle \Psi_1 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle = 2/a^3 \int_V (1/(r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta)))^{(1/2)} \exp(-2r/a) r^2 \sin(\theta) dr d\theta$$

Para integrar em  $\theta$ , isolamos os termos dependentes de  $\theta$ :

$$\begin{aligned}\int_0^\pi (1/(r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta)))^{(1/2)} \sin(\theta) d\theta &= (1/rR) (r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta))^{(1/2)} \Big|_0^\pi = \\ &= (1/rR) [(r^2 + R^2 + 2rR)^{(1/2)} - (r^2 + R^2 - 2rR)^{(1/2)}] = \\ &= (1/rR) [(r + R) - |r - R|]\end{aligned}$$

A integral em  $r$  finalmente:

$$\begin{aligned}2/a^3 \int_0^\infty (1/rR) [(r + R) - |r - R|] \exp(-2r/a) r^2 dr &= \\ &= 2/(Ra^3) [\int_0^R (1/r)(2r) \exp(-2r/a) r^2 dr + \int_R^\infty (1/r)(2R) \exp(-2r/a) r^2 dr] = \\ &= 2/(Ra^3) [2 \int_0^R r^2 \exp(-2r/a) dr + 2R \int_R^\infty r \exp(-2r/a) dr]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{A integral } \int_0^R r^2 \exp(-2r/a) dr &= \exp(-2r/a) [r^2/(-2/a) - 2r/(-2/a)^2 + 2/(-2/a)^3] \Big|_0^R = \\ &= \exp(-2R/a) [R^2/(-2/a) - 2R/(-2/a)^2 + 2/(-2/a)^3] - 2/(-2/a)^3 = \\ &= \exp(-2R/a) [-aR^2/2 - a^2R/2 - a^3/4] + a^3/4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{A integral } \int_R^\infty r \exp(-2r/a) dr &= \exp(-2r/a) [r/(-2/a) - 1/(-2/a)^2] \Big|_R^\infty = \\ &= \exp(-2R/a) [aR/2 + a^2/4]\end{aligned}$$

Portanto:

$$2/(Ra^3) [2 \int_0^R r^2 \exp(-2r/a) dr + 2R \int_R^\infty r \exp(-2r/a) dr] =$$

$$= 2/(Ra^3)[2\exp(-2R/a)(-aR^2/2 - a^2R/2 - a^3/4) + 2a^3/4 + 2R\exp(-2R/a)(aR/2 + a^2/4)] =$$

$$= 2/(Ra^3)[\exp(-2R/a)(-aR^2 - a^2R - a^3/2) + a^3/2 + \exp(-2R/a)(aR^2 + Ra^2/2)] =$$

$$= 1/(Ra^3)[\exp(-2R/a)(-a^2R - a^3) + a^3] \Rightarrow [-\exp(-2R/a)(1/a + 1/R) + 1/R]$$

$$\Rightarrow \langle \Psi_1 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle = 1/R - (1/a + 1/R)\exp(-2R/a)$$

Resumindo

$$\langle \Psi_1 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle = 1/R - (1/a + 1/R)\exp(-2R/a)$$

Anexo 24

Cálculo de  $\langle \Psi_1 | (1/r_1) | \Psi_2 \rangle$  para a molécula de hidrogênio:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | (1/r_1) | \Psi_2 \rangle &= 1/(\pi a^3) \int_V (1/r_1) \exp(-(r_1 + r_2)/a) dV = \\ &= 1/(\pi a^3) \int_V (1/r) \exp(-(r + (r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta))^{1/2})/a) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi = \\ &= 1/(\pi a^3) \int_V r \exp(-(r + (r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta))^{1/2})/a) \sin(\theta) dr d\theta d\phi \end{aligned}$$

A integral em  $\phi$  é  $2\pi \Rightarrow$

$$\Rightarrow \langle \Psi_1 | (1/r_1) | \Psi_2 \rangle = 2/a^3 \int_V r \exp(-(r + (r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta))^{1/2})/a) \sin(\theta) dr d\theta$$

Isolando os termos relevantes para a integral em  $\theta$ , e chamando  $u(\theta) = (r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta))^{1/2}$ ,  $\Rightarrow du = (1/u)rR \sin(\theta) d\theta$

$$\int (1/(rR)) \exp(-u/a) u du = (1/(rR)) [u/(-1/a) - 1/(-1/a)^2] \exp(-u/a) = (-a/(rR)) [u + a] \exp(-u/a)$$

Os limites de integração de  $u$  (que correspondem à  $r_2$ ) vão de  $|r-R|$  quando  $\theta = 0$  a  $r+R$  quando  $\theta = \pi$

$$\int_{|r-R|}^{r+R} (1/(rR)) \exp(-u/a) u du = (-a/(rR)) [(r+R+a) \exp(-(r+R)/a) - (|r-R|+a) \exp(-|r-R|/a)]$$

A integral radial completa fica então:

$$2/a^3 \int_V r \exp(-r/a) (-a/(rR)) [(r+R+a) \exp(-(r+R)/a) - (|r-R|+a) \exp(-|r-R|/a)] dr$$

Agrupando alguns termos:

$$-2/(Ra^2) \int_0^\infty \exp(-r/a) [(r+R+a) \exp(-(r+R)/a) - (|r-R|+a) \exp(-|r-R|/a)] dr$$

$|r-R|$  troca de sinal quando  $r > R$  o que obriga uma integração de 0 a  $R$  e outra de  $R$  a  $\infty$ .

$$-2/(Ra^2) \left\{ \int_0^\infty \exp(-r/a) [(r+R+a) \exp(-(r+R)/a) - \int_0^R (R-r+a) \exp(-(R-r)/a) dr - \int_R^\infty (r-R+a) \exp(-(r-R)/a) dr] \right\}$$

Colocando  $\exp(-r/a)$  nos expoentes das integrais e evidenciando aqueles com  $R/a$ :

$$-2/(Ra^2) \left\{ \int_0^\infty \exp(-R/a) (r+R+a) \exp(-2r/a) dr - \int_0^R (R-r+a) \exp(-R/a) dr - \int_R^\infty \exp(R/a) (r-R+a) \exp(-2r/a) dr \right\}$$



A primeira integral:

$$\int_0^{\infty} \exp(-R/a)(r + R + a)\exp(-2r/a)dr = \exp(-R/a)\{(-a/2)(R + a)\exp(-2r/a) + [r/(-2/a) - 1/(-2/a)^2]\exp(-2r/a)\}_0^{\infty}$$

A integral é zero em  $\infty \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \exp(-R/a)(r + R + a)\exp(-2r/a)dr &= -\exp(-R/a)\{(-a/2)(R + a) + [-1/(-2/a)^2]\} = \\ &= -\exp(-R/a)\{(-a/2)(R + a) - a^2/4\} = \exp(-R/a)(Ra/2 + 3a^2/4) \end{aligned}$$

A segunda integral:

$$\begin{aligned} \int_0^R (R - r + a)\exp(-R/a)dr &= \exp(-R/a)[Rr - r^2/2 + ar]_0^R = \exp(-R/a)[(R^2 - R^2/2 + aR)] = \\ &= (R^2/2 + aR)\exp(-R/a) \end{aligned}$$

A terceira integral:

$$\int_R^{\infty} \exp(R/a)(r - R + a)\exp(-2r/a)dr = \exp(R/a)\{(-a/2)(a - R)\exp(-2r/a) + [r/(-2/a) - 1/(-2/a)^2]\exp(-2r/a)\}_R^{\infty}$$

A integral é zero em  $\infty \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \int_R^{\infty} \exp(R/a)(r - R + a)\exp(-2r/a)dr &= -\exp(R/a)\{(-a/2)(a - R)\exp(-2R/a) + [-aR/2 - \\ &(a^2/4)\exp(-2R/a)]\} = -\exp(R/a)\exp(-2R/a)\{-a^2/2 + aR/2 - aR/2 - a^2/4\} = \\ &= \exp(-R/a)(3a^2/4) \end{aligned}$$

A integral total é então:

$$\begin{aligned} -2/(Ra^2)\{\exp(-R/a)(Ra/2 + 3a^2/4) - (R^2/2 + aR)\exp(-R/a) - \exp(-R/a)(3a^2/4)\} &= \\ = -\exp(-R/a)/(Ra^2)\{-Ra - R^2\} &= \exp(-R/a)(1/a + R/a^2) \end{aligned}$$

Resumindo:

$$\langle \Psi_1 | (1/r_2) | \Psi_1 \rangle = \exp(-R/a)(1/a + R/a^2)$$

## Anexo 25

Cálculo de  $\langle 1/r \rangle$  para o átomo de hidrogênio:

Para o elétron no átomo de hidrogênio,  $V = -e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$

$$\langle V \rangle = \langle \psi | (-e^2/(4\pi\epsilon_0 r)) | \psi \rangle = -e^2/(4\pi\epsilon_0) \langle \psi | (1/r) | \psi \rangle = -e^2/(4\pi\epsilon_0) \langle 1/r \rangle$$

Pelo teorema do virial, para um estado estacionário ([ver anexo 14](#)):

$$\langle 2T \rangle = \langle r \cdot \nabla V \rangle$$

Para calcular  $\nabla V$  usa-se o gradiente em coordenadas polares ([ver anexo 5](#)):

$$\partial/\partial r \mathbf{e}_r + (1/r^2) \partial/\partial \theta \mathbf{e}_\theta + (1/(r^2 \sin^2(\theta))) \partial/\partial \phi \mathbf{e}_\phi$$

$$\langle r \cdot \nabla V \rangle = \langle \psi | (r \cdot \partial/\partial r) (-e^2/(4\pi\epsilon_0 r)) | \psi \rangle =$$

$$= -e^2/(4\pi\epsilon_0) \langle \psi | (r \partial(1/r)/\partial r) | \psi \rangle =$$

$$= -e^2/(4\pi\epsilon_0) \langle \psi | (-1/r) | \psi \rangle = e^2/(4\pi\epsilon_0) \langle 1/r \rangle$$

$$\text{Portanto : } \langle T \rangle = e^2/(8\pi\epsilon_0) \langle 1/r \rangle$$

Por outro lado:

$$H = T + V \Rightarrow \langle T \rangle = E_n - \langle V \rangle \Rightarrow (\text{para o átomo de hidrogênio})$$

$$\Rightarrow \langle T \rangle = -me^4/(32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2) (1/n^2) - (-e^2/(4\pi\epsilon_0) \langle 1/r \rangle) \Rightarrow$$

$$\text{O raio de Bohr: } a = (4\pi \hbar^2 \epsilon_0) / (me^2) \Rightarrow$$

$$\langle T \rangle = -(4e^4 \pi \hbar^2 \epsilon_0) / (a e^2 32 \pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2) (1/n^2) + e^2/(4\pi\epsilon_0) \langle 1/r \rangle \Rightarrow$$

$$\langle T \rangle = -e^2 / (a 8 \pi \epsilon_0) (1/n^2) + e^2/(4\pi\epsilon_0) \langle 1/r \rangle$$

Igualando as duas expressões para  $\langle T \rangle$ :

$$e^2/(8\pi\epsilon_0) \langle 1/r \rangle = -e^2 / (a 8 \pi \epsilon_0) (1/n^2) + e^2/(4\pi\epsilon_0) \langle 1/r \rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow e^2/(8\pi\epsilon_0) \langle 1/r \rangle = e^2 / (a 8 \pi \epsilon_0) (1/n^2) \Rightarrow$$

$$\langle 1/r \rangle = (1/(a n^2))$$

## Anexo 26

Cálculo de  $\langle 1/r^2 \rangle$  para o átomo de hidrogênio:

A função radial do hidrogênio  $R(r)$  em coordenadas polares esféricas, com a substituição de variáveis  $u = rR(r)$  se torna:

$$(-\hbar^2/(2m))\partial u^2/\partial r^2 + (\hbar^2/(2m))uL(L+1)/r^2 - e^2/(4\pi\epsilon_0 r)u = Eu$$

Se usarmos o teorema do [anexo 15](#) com o parâmetro  $\lambda = L$ :

$$H(L) = (-\hbar^2/(2m))\partial^2/\partial r^2 + (\hbar^2/(2m))L(L+1)/r^2 - e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$$

$$dE_n/dL = \langle (\hbar^2/(2m))(2L+1)/r^2 \rangle = (\hbar^2/(2m))(2L+1)\langle 1/r^2 \rangle$$

Como  $E_n = -me^4/(32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2)(1/n^2)$  e o número quântico principal pode ser expresso em função de  $L$  como  $n = L + i + 1$ , onde se fixa um dado valor para  $i$ .

$$\text{Assim: } dE_n/dL = me^4/(16\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2)(1/(L + i + 1)^3)$$

Igualando com a expressão anterior para  $dE_n/dL$ :

$$me^4/(16\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2)(1/(L + i + 1)^3) = (\hbar^2/(2m))(2L+1)\langle 1/r^2 \rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle 1/r^2 \rangle = m^2e^4/(8\pi^2\hbar^4\epsilon_0^2(2L+1))(1/(L + i + 1)^3)$$

$$\text{Como: } a \text{ (raio de Bohr)} = (4\pi\hbar^2\epsilon_0) / (me^2) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle 1/r^2 \rangle = 1/(n^3 a^2(L+1/2))$$