

# Contents

<b>1</b>	<b>Problemas que deram origem à mecânica quântica</b>	<b>3</b>
1.1	Radiação de corpo negro . . . . .	4
1.1.1	Teoria de troca de Prevost . . . . .	4
1.1.2	Leis de Kirchoff . . . . .	4
1.1.3	Lei de Stefan-Boltzman . . . . .	8
1.1.4	Leis de Wien . . . . .	9
1.1.5	Lei de Rayleigh-Jeans . . . . .	9
1.1.6	Lei de Planck . . . . .	11
1.2	Efeito fotoelétrico . . . . .	14
1.3	Radiação eletromagnética de átomos . . . . .	14
1.3.1	O átomo de Bohr . . . . .	14
1.3.2	Postulados de Bohr . . . . .	16
1.4	Calor específico dos sólidos . . . . .	26
1.4.1	Modelo de Dulong e Petit . . . . .	26
1.4.2	Modelo de Einstein . . . . .	26
1.4.3	Modelo de Debye . . . . .	28
<b>2</b>	<b>Mecânica ondulatória</b>	<b>33</b>
2.1	Introdução . . . . .	33
2.2	Dualidade onda-partícula: hipótese de de Broglie . . . . .	34
2.3	Princípio da incerteza de Heisenberg . . . . .	38
2.4	Pacotes de onda . . . . .	40
2.5	Equação de Schrödinger . . . . .	43
2.6	Interpretação da função de onda $\Psi(x, t)$ . . . . .	44

2.7	Revisão dos conceitos de probabilidade . . . . .	48
2.8	Valores esperados de variáveis dinâmicas. Operadores. . . . .	50
2.8.1	Operadores . . . . .	57
2.8.2	Definição de operadores . . . . .	57
2.8.3	Equação de autovalores . . . . .	58
2.8.4	Relações de comutação . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Equação de Schrödinger independente do tempo</b>	<b>63</b>
3.1	Introdução . . . . .	63
3.2	Estados estacionários em uma dimensão . . . . .	65
3.3	Estados estacionários de uma partícula numa caixa: o poço quadrado infinito . . . . .	68
3.4	Outros potenciais unidimensionais . . . . .	73
3.4.1	O potencial degrau . . . . .	73
3.4.2	A barreira de potencial . . . . .	85
3.4.3	O poço de potencial . . . . .	91
3.5	O oscilador harmônico simples . . . . .	100
3.6	Outro método de solução do problema do oscilador . . . . .	108
3.6.1	Normalização das funções de onda do oscilador harmônico . . . . .	116
3.6.2	Ortogonalidade das funções de onda . . . . .	119
<b>4</b>	<b>A equação de Schrödinger em três dimensões</b>	<b>121</b>
4.1	O potencial central . . . . .	122
4.1.1	Momento angular. Relações de comutação . . . . .	125
4.1.2	Equações de autovalores para $L^2$ e $L_z$ . . . . .	129
4.2	Funções associadas de Legendre . . . . .	131
4.2.1	Método das séries de potência . . . . .	131
4.2.2	Método de operadores . . . . .	143
4.3	Solução da equação radial . . . . .	150
4.3.1	A partícula livre em três Dimensões: coordenadas esféricas . . . . .	153
4.3.2	Expansão de ondas planas em harmônicos esféricos . . . . .	160
4.4	Outros potenciais tridimensionais . . . . .	162
4.4.1	Poço quadrado de potencial . . . . .	162
4.4.2	O oscilador harmônico tridimensional isotrópico . . . . .	167
<b>5</b>	<b>O átomo de hidrogênio</b>	<b>181</b>
5.1	Sistema de duas partículas . . . . .	181
5.2	Estados ligados do átomo de hidrogênio ( $E < 0$ ) . . . . .	183
5.2.1	Exemplos de funções $R_{n,l}(r)$ para o átomo de hidrogênio	191
5.3	Observações sobre as soluções para o átomo de hidrogênio . . . . .	193
5.3.1	Níveis de energia e a notação espectroscópica . . . . .	193
5.3.2	Distribuição de probabilidades . . . . .	194

<b>6</b>	<b>Interação de elétrons com campo eletromagnético</b>	<b>199</b>
6.1	Sistema clássico sujeito a um potencial eletromagnético . . .	200
6.2	Sistema quântico sujeito a um potencial eletromagnético . .	203
6.2.1	Efeito Zeeman normal . . . . .	205
<b>7</b>	<b>Adição de momentos angulares. Coeficientes de Clebsch-Gordan</b>	<b>209</b>
7.1	Análise clássica de um sistema de partículas não-interagentes	210
7.2	Análise clássica de um sistema de partículas interagentes . .	211
7.3	Adição de dois spins $1/2$ . . . . .	212
7.3.1	Autovalores de $S_z$ . . . . .	214
7.3.2	Autovalores de $S^2$ . . . . .	215
7.4	Adição de dois momentos angulares arbitrários . . . . .	217
7.5	Coeficientes de Clebsch-Gordan . . . . .	224
<b>8</b>	<b>Teoria de perturbação</b>	<b>227</b>
8.1	Teoria de perturbação independente do tempo . . . . .	228
8.1.1	Estados não-degenerados . . . . .	228
8.1.2	Aplicações da teoria de perturbação de primeira ordem	234
8.1.3	Estados degenerados . . . . .	238
8.1.4	Efeito Stark no átomo de hidrogênio . . . . .	240
	<b>Index</b>	<b>246</b>

2 Contents

# 1

## Problemas que deram origem à mecânica quântica

No final do século passado, os físicos se depararam com alguns problemas que não tinham respostas dentro da Física Clássica, cujas bases já estavam bem estabelecidas naquela época. São eles:

- Radiação do corpo negro
- Efeito fotoelétrico
- Radiação eletromagnética dos átomos
- Calor específico dos sólidos

Atualmente esses problemas são comumente relacionados com a origem da Mecânica Quântica:

## 1.1 Radiação de corpo negro

Neste capítulo, vamos estudar a radiação de corpo negro. Com base em resultados experimentais, podemos dizer que:

- a) Todos os corpos emitem radiação eletromagnética quando aquecidos.
- b) À medida que a temperatura aumenta, o corpo muda da coloração vermelha ao branco.
- c) À baixa temperatura a radiação está no infravermelho e, por isso, invisível.
- d) Mesmo um corpo estando a uma temperatura mais baixa que o meio ambiente ele continua a irradiar.

A partir desses resultados nasce a questão: Por que um corpo não se esfria até o zero absoluto?

A resposta a esta questão pode ser construída com base nas observações de vários pesquisadores. Cronologicamente, tem-se:

### 1.1.1 Teoria de troca de Prevost

1809 – Teoria de Troca de Prevost

*”Existe um intercâmbio permanente de calor entre os corpos vizinhos, cada um irradiando como se os outros não estivessem presentes; no equilíbrio, cada um absorve exatamente tanto quanto emite.”*

### 1.1.2 Leis de Kirchoff

1859 – Lei de Kirchoff

*”A razão entre a emitância e absorptância de um corpo só depende da frequência da radiação e da temperatura do corpo, e é independente da sua natureza.”*

**Definition 1** *Emitância ( $E_\nu$ ) é a energia radiante emitida por um corpo com frequências no intervalo  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  por unidade de tempo e por unidade de área.*

**Definition 2** *Absortância ( $A_\nu$ ) é a fração da energia incidente, dentro do intervalo de frequência  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ , que é absorvida pelo corpo.*

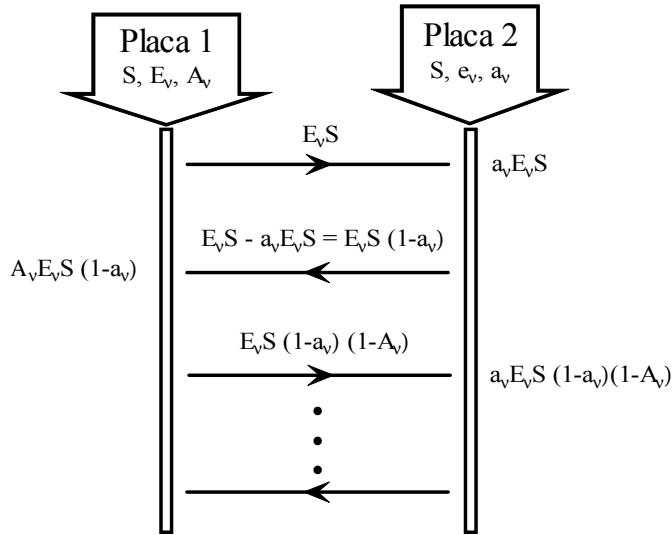


FIGURE 1.1.

Para uma frequência  $\nu$ , podemos calcular a quantidade de radiação absorvida pela placa 2.

a) Devido à emissão da placa 1:

$$\begin{aligned}
 1 &\mapsto 2 \\
 &= E_\nu S + a_\nu E_\nu S(1 - a_\nu)(1 - A_\nu) \\
 &\quad + a_\nu E_\nu S(1 - a_\nu)^2(1 - A_\nu)^2 + \dots a_\nu
 \end{aligned}$$

Escrevendo  $k = (1 - a_\nu)(1 - A_\nu) < 1$  e substituindo na expressão acima, encontra-se

$$\begin{aligned}
 1 &\mapsto 2 \\
 &= a_\nu E_\nu S + a_\nu E_\nu S k + a_\nu E_\nu S k^2 + \dots \\
 &= a_\nu E_\nu S(1 + k + k^2 + \dots) \\
 &= \frac{a_\nu E_\nu S}{1 - k}
 \end{aligned}$$

onde usamos o resultado da soma de uma PG com razão  $q < 1$ .

b) Devido à emissão da placa 2:

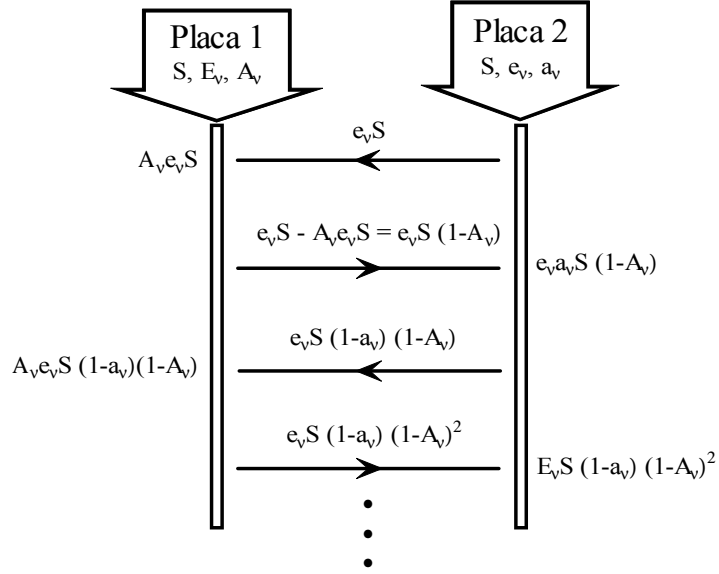


FIGURE 1.2.

$$\begin{aligned}
2 &\mapsto 2 \\
&= a_\nu e_\nu (1 - A_\nu) S + a_\nu e_\nu S (1 - a_\nu) (1 - A_\nu)^2 \\
&= a_\nu e_\nu S (1 - a_\nu)^2 (1 - A_\nu)^3 + \dots \\
&= a_\nu e_\nu (1 - A_\nu) S (1 + k + k^2 + \dots) \\
&= \frac{a_\nu e_\nu (1 - A_\nu) S}{1 - k}
\end{aligned}$$

Aplicando a lei de troca de Prevost para a placa 2, obtem-se:

$$\begin{aligned}
e_\nu S &= \frac{a_\nu E_\nu S}{1 - k} + \frac{a_\nu e_\nu (1 - A_\nu) S}{1 - k} \\
e_\nu (1 - k) S &= a_\nu E_\nu + a_\nu e_\nu (1 - A_\nu) \\
e_\nu [1 - (1 - a_\nu)(1 - A_\nu)] &= a_\nu E_\nu + a_\nu e_\nu (1 - A_\nu) \\
e_\nu A_\nu &= a_\nu E_\nu \\
\frac{e_\nu}{a_\nu} &= \frac{E_\nu}{A_\nu}
\end{aligned}$$

Este resultado nos diz que a relação  $\frac{E_\nu}{A_\nu}$  independe da natureza dos corpos e, portanto, dependemos apenas da frequência  $\nu$  e da temperatura  $T$ . Podemos então dizer que

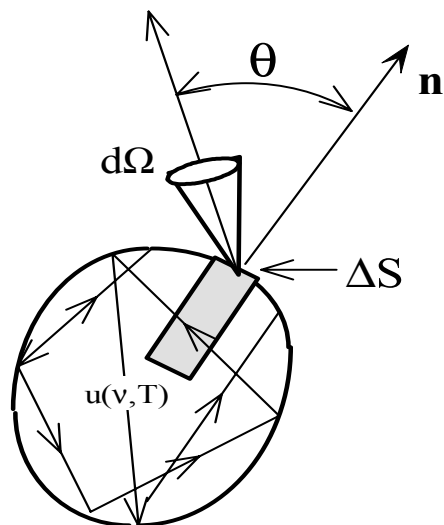


FIGURE 1.3.

$$\frac{E_\nu}{A_\nu} = f(\nu, T), \text{ função universal de } \nu \text{ e } T.$$

1860 - Kirchoff introduziu o conceito de Corpo Negro ( $A = 1$ )

A partir desse conceito Kirchoff concluiu que a função de distribuição  $f(\nu, T)$  é igual ao poder emissivo de um corpo negro, isto é

$$E_\nu = f(\nu, T) \Rightarrow \text{poder emissivo de um corpo negro}$$

A partir desse resultado, estabeleceu também a relação entre a radiação emitida por um corpo negro e por uma cavidade (um forno, por exemplo), através do *Teorema da Cavidade*, cujo enunciado diz que

*” A radiação dentro de uma cavidade isotérmica à temperatura  $T$  é do mesmo tipo que a emitida por um corpo negro.*

”

Por este teorema tornou-se possível calcular a função universal  $f(\nu, T)$ , através do poder emissivo de uma cavidade. Seja  $u(\nu, T)$  a densidade de energia radiante com frequência entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  emitida por uma cavidade que possui um orifício de área  $\Delta S$ . A energia contida no volume  $\Delta V = c\Delta S \cos \theta$  no mesmo intervalo de frequência é  $u(\nu, T)\Delta V d\nu$ . Assim, a energia emitida pelo orifício num ângulo sólido  $d\Omega$ , considerando o espaço isotrópico, é  $\frac{d\Omega}{4\pi} u(\nu, T)c\Delta S \cos \theta d\nu$ . Integrando  $d\Omega (= \sin \theta d\theta d\varphi)$ , uma vez que a en-

ergia não depende da direção, encontra-se

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\cos \theta \sin \theta d\theta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{4}$$

Logo, a energia total emitida pelo orifício por unidade de tempo com frequência no intervalo entre  $(\nu, \nu + d\nu)$  é

$$\frac{c}{4} \Delta S u(\nu, T) d\nu$$

- Cavidade  $\leftrightarrow$  corpo negro  $\Rightarrow$  energia emitida é igual a emitância do corpo, isto é,

$$E_\nu \Delta S d\nu \equiv \Delta S f(\nu, T) d\nu = \frac{c}{4} \Delta S u(\nu, T) d\nu$$

Então:

$$f(\nu, T) = \frac{c}{4} u(\nu, T)$$

### 1.1.3 Lei de Stefan-Boltzman

1879 – Lei de Stefan

As experiências de Tyndall mostraram que a quantidade total de radiação emitida por um fio de platina, aquecido a 1473 K era 11,7 vezes aquela emitida pelo mesmo fio a uma temperatura de 798 K. Stefan percebeu que  $\left(\frac{1473}{798}\right)^4 = 11,609$  e concluiu que a radiação *total* é proporcional à  $T^4$ , isto é,  $u(T) = \alpha T^4$ .

1884 – Boltzman

Após cinco anos, Boltzman dá sustentação teórica à lei de Stefan, com base nas leis da termodinâmica. De fato, partindo da equação de estado para a radiação,  $p = \frac{u}{3}$ , e usando as duas primeiras leis da termodinâmica

$$\left. \begin{aligned} dQ &= dU + p dV, \\ dQ &= T dS \quad (U = u V) \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} TdS &= dU + pdV, \\ dU &= d(uV) = Vdu + udV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} TdS &= Vdu + (p + u) dV \\ &= Vdu + \frac{4}{3}u dV \end{aligned}$$

$$dS = \frac{V}{T} du + \frac{4u}{3T} dV \rightarrow S(u, V)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial u} \right)_V du + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_u dV$$

$$dS = M du + N dV$$

$$M = \frac{\partial S}{\partial u} = \frac{V}{T},$$

$$N = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{4u}{3T}$$

$$(\text{dif.exata}) \rightarrow \frac{\partial}{\partial u} M = \frac{\partial}{\partial u} N$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{V}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{4u}{3T(u)} \right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{4}{3T} - \frac{4u}{3T^2} \frac{dT}{du}$$

$$\frac{du}{dT} = \frac{4u}{T}$$

Boltzman encontrou o resultado obtido por Stefan, isto é,

$$u = \alpha T^4$$

Para  $T = 0$ ,  $u(0) = 0$ . ( $\alpha = 7,061 \times 10^{-15}$  erg/cm<sup>3</sup> K<sup>4</sup>). Devemos notar que esta relação não leva em conta a distribuição espectral da radiação, isto é, não depende de uma frequência em particular.

#### 1.1.4 Leis de Wien

1893 – Lei do Deslocamento de Wien:

$$u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T)$$

1896 – Forma empírica de Wien:

$$f(\nu/T) = C e^{-\beta \frac{\nu}{T}} \Rightarrow$$

$$u(\nu, T) = C \nu^3 e^{-\beta \frac{\nu}{T}} \left( \frac{\nu}{T} \rightarrow \text{grande} \right)$$

#### 1.1.5 Lei de Rayleigh-Jeans

1900 – Rayleigh-Jeans

A partir da lei da equipartição (clássica) da energia dos modos normais da radiação eletromagnética no intervalo de frequência  $\nu$ ,  $\nu + d\nu$ ,

Rayleigh-Jeans obtiveram  $u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$ . Comparando com a lei de Wien, obtem-se a distribuição de Rayleigh-Jeans:  $f(\nu/T) = \frac{8\pi}{c^3(\nu/T)} k_B = \frac{8\pi k_B T}{c^3 \nu}$

O procedimento para obter este resultado, está baseado nos seguintes resultados:

*Lei da Equipartição:* Todo sistema, cuja energia total pode ser expressa como a soma das energias em cada grau de liberdade e, se a energia cinética de cada grau de liberdade é proporcional ao quadrado do momento correspondente àquele grau de liberdade, então o valor médio da energia cinética, por grau de liberdade, estando o sistema à temperatura  $T$ , é igual a  $K = \frac{1}{2} k_B T$ .

Para a radiação:

$$E = \sum_{i=1}^f (\alpha_i p_i^2 + \beta_i q_i^2) = \sum_i (K_i + U_i)$$

onde  $q_i$  e  $p_i$  são coordenadas normais que descrevem o estado do campo eletromagnético. Assim, a Lei da Equipartição nos diz que

$$\langle E_s \rangle = \langle K_s \rangle + \langle U_s \rangle = k_B T$$

Em outras palavras, cada modo normal de vibração possui uma energia total igual a  $k_B T$ . Portanto, para conhecermos a densidade de energia  $u(\nu, T)$  no intervalo de frequência  $(\nu, \nu + d\nu)$  precisamos conhecer quantos modos normais de vibração existem neste intervalo. Chamando este número de  $Z(\nu)$ , temos

$$u(\nu, T) = Z(\nu) \langle E \rangle = Z(\nu) k_B T$$

Cálculo de  $Z(\nu)$ :

a) Caso da vibração de uma corda:  $\lambda = 2L, \frac{2L}{2}, \frac{2L}{3}, \dots \left( \lambda_n = \frac{2L}{n}, n = 1, 2, 3 \dots \right)$

– Frequência:  $\nu_n = \frac{v}{\lambda_n} = n \frac{v}{2L}$ ,  $v$  é a velocidade de propagação.

$\delta = \nu_{n+1} - \nu_n = \frac{v}{2L}$ . Então o número de oscilações no intervalo  $(\nu, \nu + \Delta\nu)$  é:

$$Z(\nu) \Delta\nu = \frac{\Delta\nu}{\delta} = \frac{2L}{v} \Delta\nu$$

Em 1 dim:  $n - 1$  é o número de nodos da vibração.

b) Radiação: Cavidade cúbica de aresta  $L$ , cujas paredes são refletores ideais.

$$\nu_{n_x n_y n_z} = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \frac{c}{2L}$$

Construímos uma rede cúbica uniforme, onde cada ponto corresponde a uma frequência permitida. O número de frequências permitidas entre  $(\nu, \nu + d\nu)$  é igual ao número de pontos da rede entre as esferas de raio  $r$  e  $r + dr$ , onde

$$r = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{2L}{c} \nu$$

Assim, o número de pontos é igual ao volume do primeiro quadrante da casca esférica de raios  $r$  e  $r + dr$ , que é igual a  $\frac{1}{8} (4\pi r^2 dr) = \frac{\pi r^2 dr}{2}$ , isto é,

$$Z'(\nu) d\nu = \frac{\pi}{2} \left( \frac{4L^2}{c^2} \nu^2 \right) \left( \frac{2L}{c} d\nu \right) = \frac{4\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Radiação  $\rightarrow$  dois estados de polarização independentes:  $Z(\nu) = 2 Z'(\nu)$

$$Z(\nu) d\nu = \frac{8\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Energia total, por unidade de frequência:

$$\begin{aligned} U(\nu) d\nu &= Z(\nu) d\nu k_B T \\ &= \frac{8\pi L^3}{c^3} \nu^2 k_B T d\nu \end{aligned}$$

$$\frac{U}{L^3} d\nu = \frac{U}{V} d\nu = u d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T d\nu$$

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T$$

Comparando com a lei de Wien, encontra-se

$$f(\nu/T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{k_B}{\nu/T}$$

### 1.1.6 Lei de Planck

1900 – Lei da radiação de Planck

Até então a dificuldade residia na forma da função  $f(\nu/T)$ , da lei de deslocamento de Wien

$$u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T)$$

As formas propostas por Wien  $f(\nu/T) = C e^{-\beta \nu/T}$  (válida para  $\nu/T \gg 1$ ) e por Rayleigh-Jeans  $f(\nu/T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{k_B}{\nu/T}$  (válida para  $\nu/T \ll 1$ ) não

tinham validade para todo o espectro. Uma nova função foi obtida por Planck, como uma interpolação dessas duas, cuja base teórica introduziu a noção de *quantum* de energia:

$$\begin{aligned} f(\nu/T) &= \frac{8\pi}{c^3} k_B \beta \frac{1}{e^{\beta\nu/T} - 1} \\ u(\nu, T) &= \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \end{aligned}$$

onde  $k_B \beta \equiv h$  é a constante de Planck. A densidade de energia total da radiação do copo negro é obtida, integrando-se  $u(\nu, T)$  em todas as frequências, entre 0 e  $\infty$  :

$$u(T) = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu$$

Fazendo  $x = \frac{h\nu}{k_B T}$ , obtem-se

$$u(T) = \left( \frac{8\pi k_B^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right) T^4$$

que é a fórmula de Stefan.

Para obter seu resultado, Planck introduziu um postulado que, não só era novo, como também discordava dos conceitos da Física Clássica. Como a palavra Max Planck: "(...) *Se E for considerada como uma grandeza que pode ser ilimitadamente divisível, então a redistribuição pode ser feita de infinitos modos. Nós, ao contrário - e este é o ponto mais importante de todo o cálculo - consideraremos E como uma grandeza composta de um número bem determinado de partes iguais finitas, e para isso usaremos a constante da natureza  $h = 5,55 \times 10^{-27}$  erg s. (...)*". Este postulado de Planck hoje pode ser enunciado da seguinte maneira: "*Qualquer entidade física, cuja única coordenada efetua oscilações harmônicas simples (isto é, que seja uma função senoidal do tempo) somente pode ter uma energia total  $\varepsilon$  que satisfaça a relação:  $\varepsilon = nh\nu$ ,  $n = 1, 2, 3 \dots$ , onde  $\nu$  é frequência de oscilação, e  $h = 6,63 \times 10^{-27}$  erg s.*"

Vejamos como Planck aplicou este postulado ao caso da radiação. Inicialmente devemos lembrar que as ondas eletromagnéticas possuem uma *coordenada* no sentido admitido no postulado, que as descreve instantaneamente, que é a *amplitude*, e esta varia senoidalmente com o tempo. Logo a radiação é uma entidade a que devemos aplicar o postulado de Planck, para se determinar como a energia se distribui entre os graus de liberdade. Usando a distribuição de Boltzmann em um sistema em equilíbrio à temperatura  $T$  :

$$P(\varepsilon) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}$$

Energia média de cada modo normal:

$$\langle E \rangle = \sum_{\varepsilon} \varepsilon P(\varepsilon)$$

onde  $\varepsilon = nh\nu$ , segundo o postulado. Logo:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_n nh\nu e^{-nh\nu/k_B T}}{\sum_n e^{-nh\nu/k_B T}}$$

O problema agora é calcular estas somas. Antes, devemos notar que:

$$\sum_n nh\nu e^{-nh\nu/k_B T} = -\frac{d}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \sum_n e^{-nh\nu/k_B T}$$

Vamos definir  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  e  $\varepsilon_o = h\nu$ . Logo:

$$\sum_n n\varepsilon_o e^{-n\beta\varepsilon_o} = -\frac{d}{d\beta} \sum_n e^{-n\beta\varepsilon_o}$$

Resta-nos então calcular a soma:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\varepsilon_o} = 1 + e^{-\beta\varepsilon_o} + e^{-2\beta\varepsilon_o} + e^{-3\beta\varepsilon_o} + \dots$$

Podemos identificá-la como uma PG de razão  $q = e^{-\beta\varepsilon_o} < 1$ . Logo a soma será:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\varepsilon_o} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_o}} = \frac{e^{\beta\varepsilon_o}}{e^{\beta\varepsilon_o} - 1}$$

e

$$\begin{aligned} \sum_n n\varepsilon_o e^{-n\beta\varepsilon_o} &\equiv -\frac{d}{d\beta} \sum_n e^{-n\beta\varepsilon_o} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \frac{e^{\beta\varepsilon_o}}{e^{\beta\varepsilon_o} - 1} \\ &= \frac{\varepsilon_o e^{\beta\varepsilon_o}}{(e^{\beta\varepsilon_o} - 1)^2} \end{aligned}$$

Portanto:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\sum_n n\varepsilon_o e^{-n\beta\varepsilon_o}}{\sum_n e^{-n\beta\varepsilon_o}} = \frac{\frac{\varepsilon_o e^{\beta\varepsilon_o}}{(e^{\beta\varepsilon_o} - 1)^2}}{\frac{e^{\beta\varepsilon_o}}{e^{\beta\varepsilon_o} - 1}} \\ &= \frac{\varepsilon_o}{e^{\beta\varepsilon_o} - 1} \end{aligned}$$

Voltando às variáveis iniciais, encontramos:

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

que podemos reescrever como:

$$\langle E \rangle = \left( \frac{h\nu/k_B T}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right) k_B T$$

que difere da lei clássica da equipartição pelo fator  $\gamma = \frac{h\nu/k_B T}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$ . Para encontrarmos a densidade de energia, precisamos multiplicar pelo número de graus de liberdade no intervalo entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ , que definimos como  $Z(\nu)d\nu$ . Como para este cálculo (no caso de Rayleigh-Jeans) não usamos considerações de energia, podemos tomá-lo como correto. Finalmente encontramos:

$$\begin{aligned} u(\nu, T)d\nu &= \langle E \rangle Z(\nu) d\nu \\ &= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \left( \frac{h\nu/k_B T}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right) k_B T d\nu \end{aligned}$$

que resulta na lei de Wien,

$$u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T) \rightarrow \text{Lei de Wien}$$

para

$$f(\nu/T) = \frac{8\pi}{c^3} \left( \frac{h\nu/k_B T}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right) \frac{k_B}{\nu/T} \rightarrow \text{Planck}$$

que difere pelo fator  $\gamma = \frac{h\nu/k_B T}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$  da função obtida por Wien:

$$f(\nu/T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{k_B}{\nu/T} \rightarrow \text{Wien}$$

## 1.2 Efeito fotoelétrico

AMAMM

## 1.3 Radiação eletromagnética de átomos

### 1.3.1 O átomo de Bohr

Em 1900, Planck havia explicado o espectro contínuo emitido por um corpo aquecido. O problema agora era entender a parte do espectro chamada

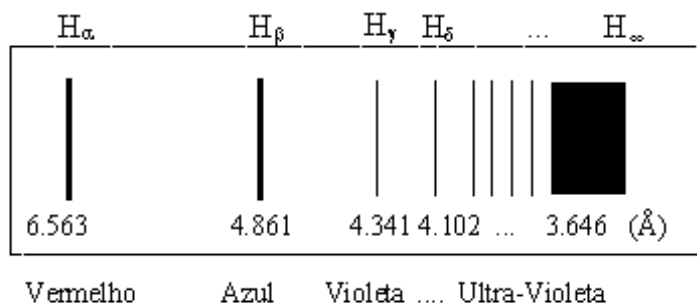


FIGURE 1.4. Espectro de emissão do átomo de hidrogênio na região do visível e próximo do UV (Série de Balmer)

*espectro de linha*, que é emitido pelos átomos e moléculas. A substância que apresentava o espectro mais simples era o hidrogênio, para o qual já se tinha obtido algumas informações.

Em 1868, Angström publicou uma tabela de comprimentos de onda de algumas linhas espectrais do hidrogênio. Com base nesses resultados, Balmer (1885) estudou as regularidades das linhas de hidrogênio medidas por Angström, que caem na parte visível do espectro, designadas por **H<sub>α</sub>**, **H<sub>β</sub>**, **H<sub>γ</sub>** e **H<sub>δ</sub>**. Cada linha tinha o seguinte comprimento de onda:

$$\lambda_{\alpha} = \frac{9}{6}d, \lambda_{\beta} = \frac{16}{12}d, \lambda_{\gamma} = \frac{25}{21}d, \lambda_{\delta} = \frac{36}{32}d$$

onde  $d = 3.645, 6 \text{ \AA}$ . Ele notou por exemplo, que os numeradores formavam uma sucessão  $3^2, 4^2, 5^2$  e  $6^2$ , ao passo que os denominadores correspondentes são as diferenças de quadrados:  $(3^2 - 2^2)$ ,  $(4^2 - 2^2)$ ,  $(5^2 - 2^2)$  e  $(6^2 - 2^2)$ . Destas observações, Balmer tirou a seguinte fórmula para  $\lambda$ :

$$\lambda = \left( \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right) d, \text{ onde } n = 3, 4, 5 \text{ e } 6.$$

Rydberg (1890) estudou os espectros mais complexos do que os do hidrogênio e mostrou que os espectros atômicos em geral podem ser classificados em várias séries e que as linhas em cada uma dessas séries podem ser representadas pela fórmula:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} - \frac{R}{(n+b)^2}$$

onde  $n$  é um número inteiro positivo,  $\lambda_{\infty}$  significa o comprimento de onda limite da série em consideração, isto é, o comprimento de onda para o qual convergem as linhas da série;  $R$  é chamada constante de Rydberg, uma

constante universal, a mesma para todas as séries e todos os elementos. Para o caso particular da série de Balmer, Rydberg usou sua fórmula e calculou a constante  $R$  :  $\lambda_\infty = d$ ,  $b = 0 \rightarrow R = \frac{4}{d}$  ou  $R = 109.678 \text{ cm}^{-1}$ ;  $b$  é uma constante que toma valores diferentes para substâncias ou séries diferentes, mas dentro de cada série tem um valor aproximadamente constante.

Rydberg mostrou que o termo  $\frac{1}{\lambda_\infty}$  pode ser expresso como  $\frac{R}{(m+a)^2}$ , onde  $m$  é um inteiro positivo, obtendo a fórmula:

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \frac{R}{(m+a)^2} - \frac{R}{(n+b)^2}$$

chamada fórmula de Rydberg. Fazendo  $a = b = 0$ , temos:

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \frac{R}{m^2} - \frac{R}{n^2}$$

e para o caso particular em que  $m = 2$ , temos a série de Balmer

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ \lambda &= \frac{2^2 n^2}{R} \left( \frac{1}{n^2 - 2^2} \right) \\ &= \frac{4n^2}{4/d} \left( \frac{1}{n^2 - 2^2} \right) \\ \lambda &= \left( \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right) d. \end{aligned}$$

Outras séries foram observadas mais tarde: Série de Lyman (1906) para  $m = 1$ ; Série de Paschen (1908)  $m = 3$ .

Em 1908, Ritz introduziu o que ele definiu como *Termo espectral*:  $T_n = \frac{R}{n^2}$ . Para isto, Ritz tomou como princípio fundamental que as frequências de cada linha espectral de um elemento podia ser expressa como a diferença entre dois termos espectrais:

$$\nu = c (T_n - T_m)$$

conhecido hoje como *Princípio de Combinação de Ritz*.

### 1.3.2 Postulados de Bohr

As experiências de , com espalhamento de partículas  $\alpha$  através de lâminas finas, mostraram a inconsistência do modelo atômico de (v. figura abaixo).

Rutherford, então, propôs um novo modelo para o átomo, baseado no sistema planetário, isto é, toda a massa do átomo estaria concentrada numa

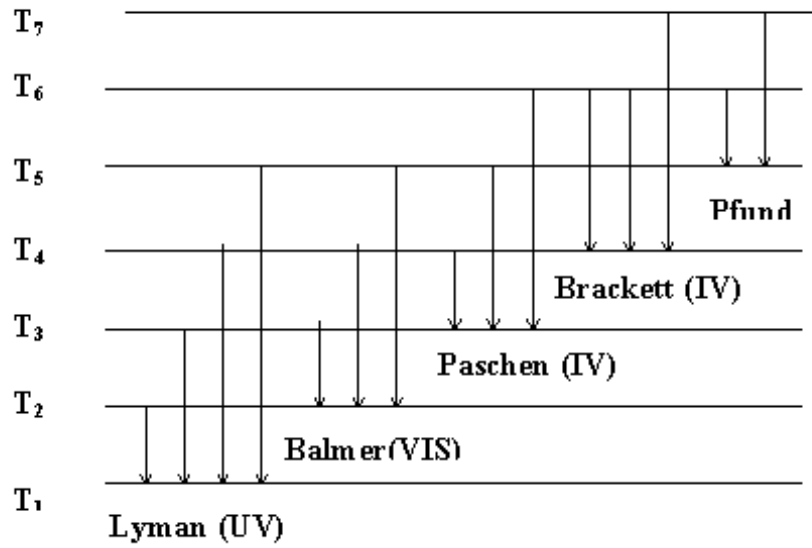


FIGURE 1.5. Termos Espectrais de Ritz:  $T_n = \frac{R}{n^2}$

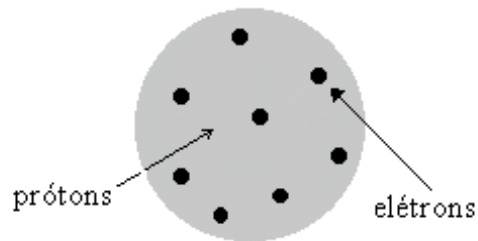


FIGURE 1.6. Modelo atômico de Thomson: a carga positiva era distribuída continuamente no volume atômico, enquanto que os elétrons (cargas negativas) ficavam 'encravados' nessa distribuição.

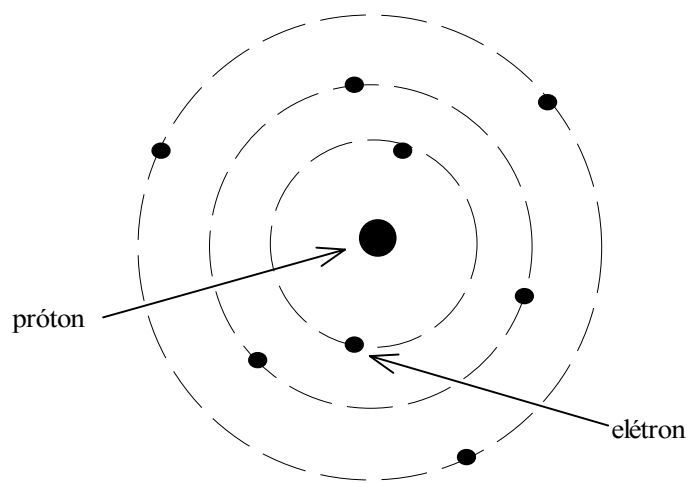


FIGURE 1.7. Átomo de Rutherford: modelo planetário. Os elétrons orbitam em torno do núcleo. Este mesmo modelo foi adotado por Bohr (v. texto).

pequena região (o núcleo) em órbita do qual os elétrons giravam atraídos por uma força do tipo  $1/r^2$ .

Embora este modelo explicasse quantitativamente o espalhamento de partículas  $\alpha$ , havia nele duas dificuldades:

1) Como explicar os espectros da radiação dos átomos que, como se sabia da experiência, era do tipo  $\frac{1}{\lambda} = T_n - T_m$  (Princípio de Combinação de Ritz)? (Pelo modelo de Rutherford esperava-se um espectro, cuja estrutura fosse semelhante ao de uma corda vibrante.)

2) Como explicar a estabilidade do átomo, uma vez que, estando o elétron em órbita circular em torno do núcleo sob a ação de uma força (e, portanto uma carga elétrica acelerada) e, de acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo, este teria de irradiar, perdendo energia e, conseqüentemente indo colapsar com o núcleo? (Um cálculo deste tempo mostra ser da ordem de  $10^{-10}$  s, o tempo de vida de um átomo. Isto sabemos que não é verdade!).

Para explicar a estrutura espectral dos átomos e evitar os problemas de estabilidades verificados no modelo de Rutherford, Bohr introduziu em 1913 um modelo atômico, baseado nos seguintes postulados:

1º Postulado de Bohr: *Um átomo só pode ter energias discretas com valores  $E_1, E_2, \dots, E_n$  que são características de cada átomo. Nesses estados permitidos, o átomo não emite radiação. Esses estados são chamados 'estacionários'.*

2º Postulado de Bohr: *A emissão (ou absorção) de radiação por um átomo ocorre quando o átomo passa de um para outro estado estacionário.*

Este processo, chamado ‘salto quântico’ ou ‘transição’ dá origem à emissão (ou absorção) de um fóton, cuja frequência de radiação emitida (ou absorvida) é dada por:

$$h\nu_{n \rightarrow m} = E_n - E_m, \text{ onde } E_n > E_m.$$

As justificativas dos postulados de Bohr só podem ser encontradas, comparando-se algumas de suas previsões com os resultados experimentais. Por exemplo, comparando-se o segundo postulado com os resultados experimentais para o hidrogênio (série de Balmer) temos:

$$E_n = -\frac{hcR}{n^2}, \quad (1.1)$$

a energia é negativa pois temos estados ligados ( $U < 0$ ,  $K > 0$ ,  $|K| < |U|$ ,  $E = K + U < 0$ ).

Para calcular  $R$ , Bohr usou o que chamou de *Princípio da Correspondência*, que diz:

‘Na situação limite, na qual o discreto é quase contínuo, a nova Mecânica deve reproduzir os resultados clássicos’.

No caso considerado, a situação limite é:  $n, m$  grandes. Da série de Balmer, temos:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{c}{\lambda} = cR \left( \frac{m^2 - n^2}{m^2 n^2} \right) \\ &= cR \frac{(m-n)(m+n)}{m^2 n^2} \end{aligned}$$

Nesta situação limite encontramos:

$$\nu = \frac{2ncR}{n^4} \gamma$$

onde usamos  $\gamma = m - n = 1, 2, 3, \dots$ , e, sendo  $m, n$  grandes podemos considerar  $m \approx n \rightarrow m + n \approx 2n$ . Logo,

$$\begin{aligned} \nu &= \gamma \nu_n, \\ \nu_n &= \frac{2cR}{n^3}, \end{aligned}$$

relação que nos diz que as frequências  $\nu$  são múltiplas de  $\nu_n$ . Das expressões de  $E_n$  e  $\nu_n$  podemos encontrar uma relação que seja independente de  $n$  no limite de  $n$  grande e, portanto válida na física clássica de acordo com o princípio de correspondência de Bohr. Então, para  $n$  grande:

$$\begin{aligned} \frac{(-E_n)^3}{\nu^2} &= \frac{\frac{(hcR)^3}{n^6}}{\frac{(2cR)^2}{n^6}} \\ &= \frac{h^3 cR}{4} \end{aligned}$$

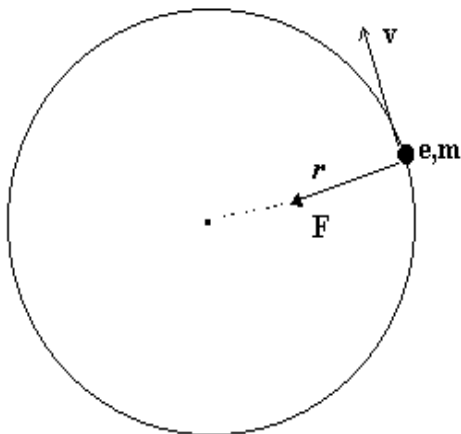


FIGURE 1.8. Ilustração da órbita eletrônica no átomo de hidrogênio, segundo o modelo de Rutherford-Bohr.

independente de  $n$ ! De acordo com o princípio de correspondência, esta relação deve ser a mesma que encontraríamos no caso clássico.

Para completar o cálculo de  $R$ , vamos obter essa relação, isto é  $\frac{(-E_n)^3}{v^2}$ , diretamente da mecânica clássica. Para isto vamos considerar que a órbita eletrônica seja um círculo de raio  $r$  em torno do núcleo. (Isto não é de tudo correto, uma vez que a massa nuclear é finita e possui também um movimento.)

Partimos da expressão da energia:  $E = K + U$ . Para este sistema,  $U = -\frac{e^2}{r}$ , que é a energia potencial do elétron (carga elétrica  $-e$ ) num campo elétrico do núcleo (carga elétrica  $+e$ ), em unidades gaussianas.  $K = \frac{1}{2}mv^2$ , onde  $v$  pode ser obtido diretamente da Lei de Coulomb, que expressa a força que atua sobre o elétron (em módulo vale  $F_E = \frac{e^2}{r^2}$ ), que é do tipo centrípeta, uma vez que o elétron está em órbita circular em torno do núcleo. Assim, da relação  $F_c = \frac{mv^2}{r}$ , obtemos:

$$\begin{aligned} F_E &= F_c \\ \frac{e^2}{r^2} &= \frac{mv^2}{r} \end{aligned}$$

obtendo-se daí

$$v = \frac{e}{\sqrt{mr}}. \quad (1.2)$$

Portanto  $K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{2r}$  e  $E = K + U$  é dada por:

$$E = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{r}, \quad (1.3)$$

que é a expressão clássica da energia do elétron. Também, das relações do movimento circular  $\nu = \frac{1}{T} = \frac{w}{2\pi} = \frac{v}{2\pi r}$ , obtém-se a expressão clássica para a frequência do elétron em órbita circular em torno do núcleo:

$$\nu = \frac{e}{2\pi r \sqrt{mr}}.$$

Assim, podemos calcular a relação  $\frac{(-E)^3}{v^2}$  diretamente da mecânica clássica, obtendo-se a expressão:

$$\begin{aligned} \frac{(-E)^3}{v^2} &= \frac{\left(\frac{e^2}{r}\right)^3}{\left(\frac{e}{2\pi r \sqrt{mr}}\right)^2} \\ &= \frac{\pi^2 m e^4}{2}. \end{aligned}$$

Igualando as duas expressões (*Princípio da Correspondência*)

$$\begin{aligned} \left(\frac{(-E)^3}{v^2}\right)_{n \rightarrow \infty} &= \left(\frac{(-E)^3}{v^2}\right)_{\text{clássico}} \\ \frac{h^3 c R}{4} &= \frac{\pi^2 m e^4}{2} \end{aligned}$$

obtemos

$$R = R_0 = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}.$$

Esta é a expressão para a constante de Rydberg. Com ela podemos agora testar a teoria, substituindo-se os valores experimentais das constantes  $e$ ,  $m$ ,  $c$  e  $h$ . Feito isto, temos  $R_0 = 109.737 \text{ cm}^{-1}$ .

O valor experimental (para o átomo de hidrogênio) é, como se sabe,  $R = 109.678 \text{ cm}^{-1}$ . Como se vê, o valor obtido analiticamente está próximo do valor experimental, mas pode ainda ser melhorado. O problema é que usamos a hipótese de um núcleo fixo o que, na realidade, é falsa. De fato, o núcleo se move (circularmente) e o movimento relativo é obtido, substituindo-se a massa do elétron  $m$  pela massa reduzida,  $\mu$ , do sistema:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} &= \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \\ \mu &= \frac{mM}{m+M} \\ \mu &= m \left( \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \right) \end{aligned} \tag{1.4}$$

onde  $M$  é a massa do núcleo. Substituindo  $m \rightarrow \mu$  na expressão para  $R$ , obtem-se

$$R = R_0 \left( \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \right) \quad (1.5)$$

$$= \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left( \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \right) \quad (1.6)$$

cujo valor numérico é  $R = 109.678 \text{ cm}^{-1}$  que, dentro da precisão que apresentamos, concorda plenamente com o valor experimental.

Substituindo a expressão para  $R$  da Eq.(1.5) em (1.1) encontra-se o espectro de energia para o átomo de hidrogênio:

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{hc}{n^2} \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} \left( \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \right) \\ &= -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \left( \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \right). \end{aligned}$$

Vejamos agora algumas equações que foram importantes no desenvolvimento da teoria de Bohr. Por simplicidade, vamos usar a hipótese do núcleo fixo. Para obtermos o resultado com o movimento relativo, basta substituirmos  $m \rightarrow \mu$ , dado da expressão (??). Nesta aproximação, os níveis de energia são dados por:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}. \quad (1.7)$$

Segundo o primeiro postulado de Bohr, quando o elétron está numa órbita estacionária são válidas as leis clássicas. Desta forma, supondo o elétron numa órbita de raio  $r = r_n$  (no  $n$ -ésimo estado estacionário, temos, para  $E = E_n$ , da teoria clássica (ver Eq.(1.3)):

$$E_n = -\frac{e^2}{2r_n}. \quad (1.8)$$

Igualando a Eq.(1.8) com a Eq.(1.7), tem-se:

$$-\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2r_n}$$

de onde se obtém

$$\begin{aligned} r_n &= n^2 a_0 \\ a_0 &= \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,53 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

O raio da primeira órbita eletrônica,  $r_1 = a_0$ , é também chamado de *raio de Bohr*. Assim, as órbitas permitidas têm raios que são múltiplos inteiros do *raio de Bohr*. Vejamos agora como fica a velocidade do elétron. Da expressão (1.2) temos

$$\begin{aligned} v_n &= \frac{e}{\sqrt{mr_n}} \\ &= \frac{e}{\sqrt{ma_0}} \frac{1}{n} \end{aligned}$$

O momento angular do elétron, na  $n$ -ésima órbita é

$$\begin{aligned} L_n &= mv_n r_n \\ &= m \left( \frac{e}{\sqrt{ma_0}} \frac{1}{n} \right) (n^2 a_0) \\ &= e\sqrt{ma_0} n \end{aligned} \tag{1.9}$$

Da expressão para o raio de Bohr, encontra-se

$$\begin{aligned} h &= \sqrt{4\pi^2 e^2 ma_0} \\ &= 2\pi e\sqrt{ma_0} \end{aligned}$$

segue-se que

$$e\sqrt{ma_0} = \frac{h}{2\pi} \equiv \hbar.$$

Substituindo este resultado na expressão (1.9) obtém-se:

$$L_n = n \frac{h}{2\pi}$$

ou

$$L_n = n\hbar. \tag{1.10}$$

O fato importante que deve ser notado é que a expressão para  $L_n$ , Eq.(1.10) não depende das grandezas características do sistema, isto é, carga do elétron, massa etc. Isto sugere que tal expressão tenha uma validade geral. De fato, em alguns textos sobre o assunto, esta expressão é tomada a nível de postulado, que pode ser assim enunciado: *O módulo do momento angular só pode ter valores que sejam múltiplos inteiros de  $\hbar$ .*

O sucesso obtido por Bohr para o átomo de hidrogênio – e também para os hidrogenóides, pois basta substituir a carga nuclear  $e$  por  $Ze$  – encorajou os pesquisadores a generalizarem os resultados de Bohr para que fossem introduzidas nos cálculos as órbitas elíticas para o átomo de hidrogênio e que também permitissem o estudo de átomos mais complexos. Como sugerido pela teoria de Bohr, havia grandezas que deveriam ser quantizadas, notadamente aquelas que dependem do número quântico  $n$ . O problema da generalização era saber quais seriam essas grandezas!

Em 1916, Sommerfeld e Wilson postularam que tais grandezas são as chamadas *variáveis de ação*, isto é,

$$J_i = \oint p_i dq_i \quad (1.11)$$

onde  $q_i$  é uma quantidade que varia periodicamente e  $p_i$  é o momento conjugado

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (1.12)$$

$L$  sendo a Lagrangeana do sistema ( $L = K - U$ ), a integral sendo calculada num período da variável  $q_i$ . A condição de quantização postulada é

$$J_i \equiv \oint p_i dq_i = n\hbar$$

### Example 1 *Oscilador Harmônico Simples*

Como se sabe, a força que atua neste sistema é uma força elástica do tipo  $F = -kx$ , que dá origem a uma energia potencial  $U = \frac{1}{2}kx^2$ , onde  $k = m\omega^2$  é a constante de força da *mola*. Assim, a Lagrangeana para este sistema é dada por:

$$L(x, \dot{x}) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (1.13)$$

A equação de movimento para esse sistema é dada pela equação de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{\partial L}{\partial q}$$

Como  $q \rightarrow x$ ,  $v = \dot{q} \rightarrow \dot{x}$ ,  $\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$  e  $\frac{\partial L}{\partial x} = -m\omega^2 x = -kx$ , esta equação nada mais é do que uma representação mais elaborada da 2ª Lei de Newton

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= F \\ &= -kx, \end{aligned}$$

cuja solução é do tipo

$$x = A \cos(\omega t + \alpha)$$

que é periódica no tempo. De (1.13),  $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}$ , tem-se

$$\begin{aligned} p &= mv = m\dot{x} \\ \dot{x} &= -A\omega \text{sen}(\omega t + \alpha). \end{aligned}$$

A variável de ação neste caso é:

$$J = \oint p dx = n\hbar.$$

Mas  $pdx = mvdx = mv^2 dt$ , onde usamos  $dx = vdt$ . Substituindo o valor de  $v$  obtemos

$$pdx = m\omega^2 A^2 \text{sen}^2(\omega t + \alpha) dt$$

então

$$\begin{aligned} \oint pdx &= m\omega^2 A^2 \oint \text{sen}^2(\omega t + \alpha) dt \\ \oint \text{sen}^2(\omega t + \alpha) dt &= \int_0^{T=\frac{2\pi}{\omega}} \text{sen}^2(\omega t + \alpha) dt \\ \oint pdx &= \\ &= m\omega^2 A^2 \left( -\frac{1}{4\omega} \sin(2\omega T + 2\alpha) + \frac{1}{2}T + \frac{1}{4\omega} \sin 2\alpha \right) \\ &= \frac{m\omega^2 A^2}{2} T \end{aligned}$$

Mas  $E = K + U$ , onde

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \\ &= \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \text{sen}^2(\omega t + \alpha) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} k x^2 \\ &= \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \cos^2(\omega t + \alpha). \end{aligned}$$

Logo,

$$\begin{aligned} E = K + U &= \\ &= \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \text{sen}^2(\omega t + \alpha) + \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \cos^2(\omega t + \alpha) . \\ &= \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 (\text{sen}^2(\omega t + \alpha) + \cos^2(\omega t + \alpha)) \\ &= \frac{1}{2} m \omega^2 A^2. \end{aligned}$$

Então

$$\oint pdx = \left( \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \right) T$$

onde  $T$  é o período de oscilação do oscilador e que está relacionado com sua frequência através da relação

$$T = \frac{1}{\nu}.$$

Assim, usando a condição de quantização, obtemos:

$$\begin{aligned} \oint pdx &= \left( \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \right) T \\ &= \frac{E}{\nu} = n\hbar \end{aligned}$$

ou seja

$$E = n\hbar\nu$$

que reproduz o postulado de Planck.

## 1.4 Calor específico dos sólidos

Outro problema que colocou em dúvida os conceitos clássicos foi o problema do calor específico dos sólidos.

### 1.4.1 Modelo de Dulong e Petit

A partir de dados experimentais, Dulong e Petit (1819) observaram que o produto do calor específico em temperatura ambiente, e acima desta, pelo peso atômico do elemento sólido era praticamente independente do elemento considerado. Este resultado, que hoje é conhecido como lei de Dulong e Petit, pode ser anunciado da seguinte maneira: *"O calor específico (molar) dos sólidos é aproximadamente 6 cal/K para todos os sólidos à temperatura ambiente (e acima dela)."* Esta é a lei clássica para o calor específico dos sólidos.

Demonstração: Para evitarmos complicações de cálculo, e isto não invalida nossos resultados, vamos considerar como modelo um sólido monoatômico, cujos átomos estejam ligados entre si por forças elásticas, considerados como osciladores harmônicos tridimensionais. Apliquemos agora a lei da equipartição (clássica) de energia a cada grau de liberdade do sistema (em equilíbrio térmico). Desse modo, temos associado a cada átomo do sólido uma energia média igual a  $k_B T$  (potencial + cinética) multiplicada por 3, que é o número de graus de liberdade de cada átomo (oscilador). Logo, cada átomo tem uma energia total média igual a  $3k_B T$ . Se considerarmos um *mol* dessa substância ( $N_0$  átomos,  $N_0 = 6,022 \times 10^{23}$  é o número de Avogadro), a cada um está associada uma energia total média igual a  $U = 3N_0 k_B T = 3RT$ , onde  $R = N_0 k_B = 1,99$  cal/K, que dá um calor específico

$$c = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R = 5.97 \text{ cal/K}$$

igual para todas as temperaturas!

Entretanto, medidas experimentais posteriores mostraram desvios da lei clássica, principalmente, em baixas temperaturas, onde foi verificado que o calor específico variava com a temperatura, e que para  $T \rightarrow 0$ ,  $C \rightarrow 0$  como  $T^3$ . Em outras palavras, o calor específico, para baixas temperaturas é função da temperatura e varia com  $T^3$ .

### 1.4.2 Modelo de Einstein

Einstein (1906) usou um modelo em que admitiu que todos os átomos do sólido vibravam com a mesma frequência  $\nu_0$  e utilizou a distribuição de Planck para calcular a energia média dos osciladores. Isto é equivalente a substituir a lei clássica da equipartição, que dá o valor  $k_B T$  por  $\frac{h\nu_0}{e^{h\nu_0/k_B T} - 1}$ . Assim encontramos, para um *mol* da substância, o valor da

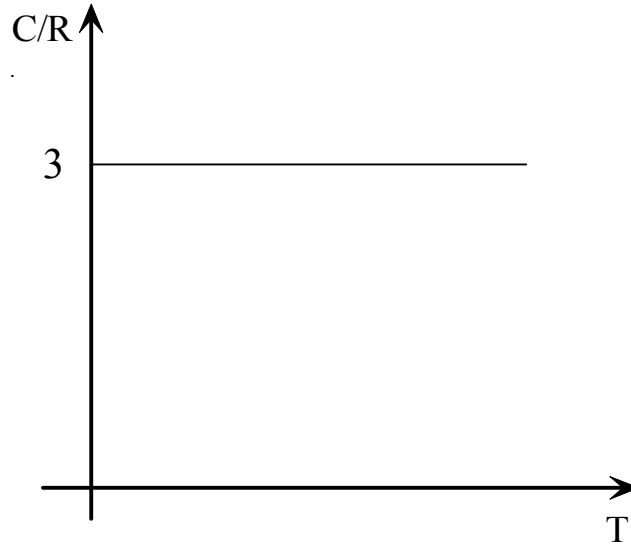


FIGURE 1.9. Calor específico dos sólidos (Lei de Dulong-Petit)

energia total média

$$U = \frac{3N_0 h \nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{k_B T}} - 1}$$

e

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3N_0 h^2 \nu_0^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{h\nu_0}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu_0}{k_B T}} - 1\right)^2} \\ &= \frac{3N_0 h^2 \nu_0^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{h\nu_0}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu_0}{2k_B T}} e^{\frac{h\nu_0}{2k_B T}} - 1\right)^2} \\ &= \frac{3N_0 h^2 \nu_0^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{h\nu_0}{k_B T}}}{e^{\frac{h\nu_0}{k_B T}} \left(e^{\frac{h\nu_0}{2k_B T}} - e^{-\frac{h\nu_0}{2k_B T}}\right)^2} \end{aligned}$$

Usando  $\operatorname{cosech} x = \frac{2}{e^x - e^{-x}}$ , concluímos:

$$C = \frac{3N_0 (h\nu_0)^2}{4k_B T^2} \operatorname{cosech}^2 \left( \frac{h\nu_0}{2k_B T} \right)$$

que é a fórmula de Einstein para o calor específico dos sólidos. Vamos considerar alguns limites.

- Altas Temperaturas ( $k_B T \gg h\nu_0$ ).

Fazendo  $x = \frac{h\nu_0}{2k_B T} \ll 1$ , e lembrando que  $\operatorname{cosech} x = \frac{1}{x} - \frac{1}{6}x + O(x^3)$ , que para  $x \ll 1$  podemos considerar  $\operatorname{cosech} x \simeq \frac{1}{x}$ , encontramos:

$$\begin{aligned} \lim_{k_B T/h\nu_0 \gg 1} C &= \frac{3N_0 (h\nu_0)^2 4k_B^2 T^2}{4k_B T^2 (h\nu_0)^2} \\ &= 3N_0 k_B \\ &= 3R \end{aligned}$$

que é a lei clássica de Dulong-Petit.

- Baixas Temperaturas ( $k_B T \ll h\nu_0$ ).

Para  $x = \frac{h\nu_0}{2k_B T} \gg 1$ ,  $\operatorname{cosech} x \simeq 2e^{-x}$ . Logo,

$$\lim_{k_B T/h\nu_0 \ll 1} C = \frac{3N_0 (h\nu_0)^2}{2k_B T^2} e^{-h\nu_0/k_B T}$$

que *não* dá o comportamento esperado para a dependência em  $T$ , isto é  $C(T) \neq T^3$ .

### 1.4.3 Modelo de Debye

Como vimos, o modelo de Einstein ainda não explicava o comportamento do calor específico a baixas temperaturas, como se sabia da experiência. No modelo usado por Debye (1912), os átomos poderiam vibrar com várias frequências e não com apenas uma, como no modelo de Einstein. E mais, abandonou a estrutura atômica do sólido e tratou este como um meio elástico contínuo. O problema é calcular a energia térmica de um corpo isotrópico de volume  $V$ . Pode-se fazer isto, calculando-se o número de graus de liberdade (modos normais) com frequências no intervalo  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  e usando a lei de distribuição de energia de Planck. O primeiro é semelhante ao cálculo para a radiação numa cavidade:

$$\begin{aligned} Z'(\nu)d\nu &= \frac{4\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu, \\ \text{para a radiação (sem polarização)} \\ Z(\nu)d\nu &= 4\pi L^3 \left( \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \nu^2 d\nu, \\ \text{para um corpo isotrópico.} \end{aligned}$$

Note que num meio contínuo podemos ter oscilações longitudinais (com velocidade  $v_L$ ) e transversais ( $v_T$ ). O fator 2 é devido às duas polarizações transversais.

**Remark 1** *Um cristal real é diferente de um meio contínuo em vários aspectos. Naquilo que nos interessa aqui, um cristal possui um número finito de graus de liberdade, igual a  $3N$  ( $N$  sendo o número de átomos, que é da ordem do número de Avogadro,  $N_0$ ), enquanto que o meio contínuo possui infinitos graus de liberdade (infinitos modos normais, cada um correspondendo a uma frequência de oscilação).*

Para corrigir esta distorção do modelo, que usa a idéia de um cristal como um meio contínuo, devemos adotar um limite máximo para a frequência de oscilação,  $\nu_{máx}$ , acima do qual  $Z(\nu)$  deve ser considerado nulo, por definição.

Com base nessas considerações, fazemos:

$$\int_0^{\nu_{máx}} Z(\nu) d\nu = 3N_0$$

que nos permite calcular  $\nu_{máx}$ .

$$\begin{aligned} \int_0^{\nu_{máx}} 4\pi L^3 \left( \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \nu^2 d\nu &= 3N_0 \\ \frac{4\pi L^3}{3} \left( \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \nu_{máx}^3 &= 3N_0 \\ \nu_{máx} &= \left( \frac{3N_0}{GL^3} \right)^{1/3} \end{aligned}$$

onde  $G = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right)$ . Usando a distribuição de Planck podemos obter a energia total do cristal (por *mol* e por unidade de volume).

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{\nu_{máx}} \left( \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right) 4\pi L^3 \\ &\quad \times \left( \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \nu^2 d\nu \\ &= \frac{3GL^3 k_B^4 T^4}{h^3} \int_0^{x_{máx}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \end{aligned}$$

onde  $x = \frac{h\nu}{k_B T}$ . Da equação  $\nu_{máx} = \left( \frac{3N_0}{GL^3} \right)^{1/3}$  e  $G = \frac{3N_0}{\nu^3 L^3}$ , obtemos:

$$U = 3N_0 k_B T \frac{k_B^3 T^3}{h^3 \nu_{máx}^3} \int_0^{x_{máx} = \frac{h\nu_{máx}}{k_B T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Introduzindo a variável  $\theta = \frac{h\nu_{máx}}{k_B}$ , que é a chamada temperatura de Debye, encontra-se

$$U = 3N_0 k_B T \frac{3T^3}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

ou

$$U = 3N_0k_B T D(\theta/T)$$

onde

$$D(\theta/T) = 3 \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Podemos agora calcular o calor específico, no modelo de Debeye. Assim

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N_0k_B \left[ D(\theta/T) + T \frac{\partial D(\theta/T)}{\partial T} \right]$$

$$\frac{\partial D(\theta/T)}{\partial T} = 9 \frac{T^2}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3}{T^2} \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}$$

Substituindo na fórmula do calor específico, obtem-se:

$$C = 3N_0k_B \left[ D(\theta/T) + 9 \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3(\theta/T)}{e^{\theta/T} - 1} \right]$$

ou

$$\begin{aligned} C &= 3N_0k_B \left[ D(\theta/T) + 3D(\theta/T) - \frac{3(\theta/T)}{e^{\theta/T} - 1} \right] \\ &= 3N_0k_B \left[ 4D(\theta/T) - \frac{3(\theta/T)}{e^{\theta/T} - 1} \right]. \end{aligned}$$

Vamos agora comparar com a experiência, usando valores limites de  $C$  :  $T \gg \theta$  e  $T \ll \theta$ .

a) Altas Temperaturas ( $T \gg \theta$ )

Escrevendo  $C$  na variável  $\eta = \frac{\theta}{T}$ , temos:

$$C = 3N_0k_B \left[ 4D(\eta) - \frac{3\eta}{e^\eta - 1} \right]$$

e neste caso podemos tomar o limite  $\eta \rightarrow 0$ . Assim:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} D(\eta) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \frac{3}{\eta^3} \right) \int_0^\eta \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

Como

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_0^\eta f(x) dx = \eta f(\eta/2)$$

temos:

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow 0} D(\eta) &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \frac{3}{\eta^3} \frac{(\eta/2)^3}{e^{\eta/2} - 1} \right) \eta \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \frac{3}{\eta^3} \frac{(\eta/2)^3}{1 + \eta/2 - 1} \right) \eta = \frac{3}{4} \simeq 1 \end{aligned}$$

Da mesma forma:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \frac{\eta}{e^\eta - 1} \right) = 1$$

Substituindo na equação para  $C$ , obtemos:

$$C = 3N_0k_B (4 \times 1 - 3 \times 1) = 3N_0k_B$$

que reproduz a lei de Dulong-Petit.

b) Temperaturas Baixas ( $T \ll \theta$ )

Neste caso  $\theta/T \gg 1$  (posso fazer  $\frac{\theta}{T} \equiv \varepsilon \rightarrow \infty$ ). Assim

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} D(\varepsilon) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{3}{\varepsilon^3} \int_0^\varepsilon \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \\ &= \frac{3}{\varepsilon^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4 T^3}{5\theta^3} \end{aligned}$$

onde usamos

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{3\varepsilon}{e^\varepsilon - 1} = 0$$

Logo:

$$C = \left( \frac{12\pi^4 N_0 k_B}{5\theta^3} \right) T^3$$

que dá a forma  $T^3$  para a variação do calor específico que era encontrado em experiências a baixas temperaturas.

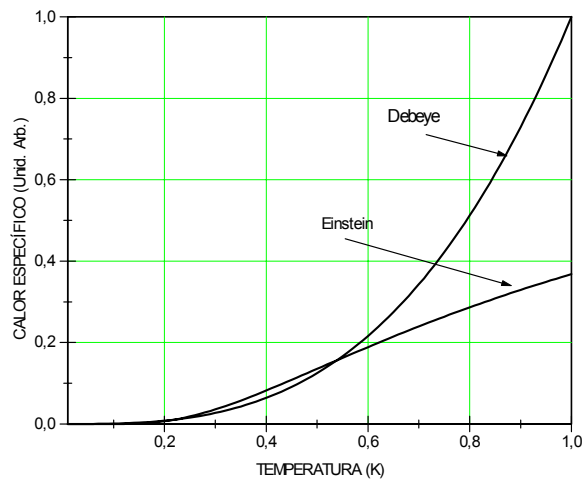


FIGURE 1.10. Comparação das fórmulas de Debye e Einstein, para o calor específico dos sólidos a baixas temperaturas.

## 2

# Mecânica ondulatória

### 2.1 Introdução

Embora os trabalhos de Wilson e Sommerfeld tenham dado um caráter mais geral às regras de quantização, tornando-se possível a aplicação dos postulados de Bohr a uma grande variedade de sistemas atômicos, constituindo-se no que hoje denominamos de Mecânica Quântica Antiga, esta apresentava algumas dificuldades, tanto de ordem prática quanto conceitual. De fato, uma das dificuldades de ordem prática encontrada na teoria quântica antiga é que as regras de quantização não poderiam ser aplicadas a sistemas não-periódicos, que constituem uma grande classe de problemas encontrados em física.

Além destas, dificuldades de ordem conceitual apareceram quando se tentava dar explicações satisfatórias aos fenômenos fundamentais. Por exemplo, a velha teoria não explicava, pelo menos satisfatoriamente, por que os elétrons acelerados perdiam a habilidade de irradiar, quando num estado estacionário (postulado de Bohr); além disto, se desconhecia qual o mecanismo que atuava na emissão e absorção de radiação, na transição entre esses estados estacionários.

As dificuldades mencionadas – e outras das quais não falamos – desapareceram com a nova Mecânica inaugurada por Heisenberg e Schrödinger por volta de 1926.

## 2.2 Dualidade onda-partícula: hipótese de de Broglie

Por volta de 1900, já se havia estabelecido a natureza corpuscular da matéria (com base nas leis de Newton), bem como a natureza ondulatória da luz (leis de Maxwell). Com a explicação do efeito fotoelétrico, por Einstein em 1905, e do efeito Compton, em 1923, tornou-se evidente que a luz também possuía uma natureza corpuscular (além da ondulatória). Apesar de ser reconhecida àquela época, a natureza dual (onda-partícula) da luz não era bem entendida.

Em 1924, Louis de Broglie sugeriu que partículas materiais, e, em particular, os elétrons, possuíam certas características ondulatórias – hoje denominadas *ondas de matéria* – muito embora àquela época não houvesse nenhuma evidência experimental.

As razões que levaram de Broglie a sugerir a natureza dual para as partículas materiais partiram, sem dúvida, do caráter de simetria dos fenômenos naturais: matéria e energia, que constituem duas grandes entidades, devem ser mutuamente simétricas, isto é, se a energia (radiação) apresenta um caráter dual, o mesmo deveria ser válido para a matéria.

Inicialmente, de Broglie desenvolveu uma teoria para a luz, em termos dos fótons (quanta de luz). Se a energia da luz está concentrada nos fótons, como podemos entender o fenômeno da interferência? Deve haver alguma espécie de onda associada aos fótons, no sentido de se poder levar em conta os efeitos de interferência. Por sua vez, a energia não pode estar distribuída sobre essas ondas, como na teoria clássica (ondas de Maxwell); na concepção de de Broglie, as ondas associadas aos fótons devem ser uma espécie de onda *piloto* que determinam, num padrão de interferência, onde os fótons podem produzir efeitos ao serem absorvidos. Essas ondas são conhecidas como ondas de fase. A uma tal onda de frequência  $\nu$ , associa-se uma energia  $E = h\nu$  ao fóton correspondente. Observe que a constante  $h$  conecta propriedades de onda ( $\nu$ ) e de partícula ( $E$ ) da luz.

Vejam agora uma analogia para as partículas materiais. Como sabemos, uma partícula (por exemplo, o elétron) possui energia. De acordo com a hipótese de de Broglie, é impossível imaginarmos uma quantidade isolada de energia sem associá-la com uma certa frequência. Portanto, partículas materiais devem também, assim como os fótons, ser acompanhadas de ondas de fase que, por sua vez, em certas circunstâncias, devem dar origem aos efeitos de interferência. Completando a analogia com os fótons, a frequência das ondas de fase multiplicada pela constante  $h$  deve ser igual à energia da partícula. Assim, para o caso não-relativístico, teremos:

$$\begin{aligned} h\nu &= \frac{p^2}{2m} + V \equiv E \\ p &= \frac{h}{\lambda} \end{aligned} \tag{2.1}$$

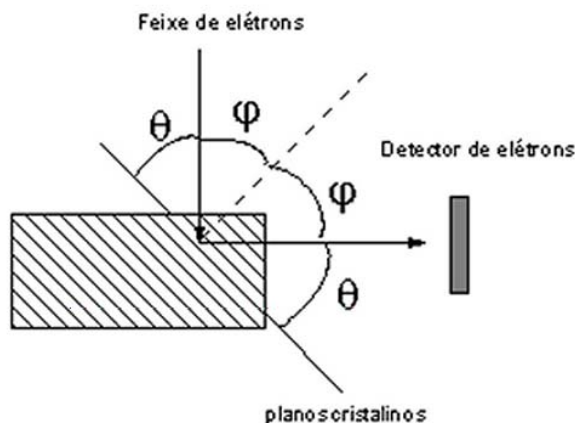


FIGURE 2.1. Esquema das medidas feitas por Davisson e Germer.

Três anos após ser publicada, a hipótese de de Broglie foi confirmada experimentalmente por Davisson e Germer (1927), quando estudavam espalhamento de elétrons por superfícies de um sólido (níquel).

Numa medida particular, usando elétrons com energias de 54 eV, a intensidade máxima foi observada para um ângulo de espalhamento  $\varphi = 50^\circ$ . Da figura,  $\varphi = \pi - 2\theta \rightarrow \theta = 65^\circ$ .

Da condição de Bragg para interferência construtiva de ondas espalhadas num ângulo  $\theta$ , por planos espaçados por uma distância  $d$  é

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (2.2)$$

onde  $d = 0,91 \text{ \AA}$ , foi uma medida obtida cuidadosamente por técnicas de raios-X. Então o espalhamento do elétron nesta experiência particular é característico de uma onda cujo comprimento de onda ( $n = 1$ ) é dado por  $\lambda = 2 \times 0,91 \times \sin 65^\circ = 1,65$ . Este valor pode ser comparado com o comprimento de onda calculado a partir da hipótese de de Broglie, Eq.(3.115), isto é:

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} = eV \rightarrow p = \sqrt{2meV} \\ \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \\ &= \frac{6.62 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 54}} \\ &= 1,67 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,67 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

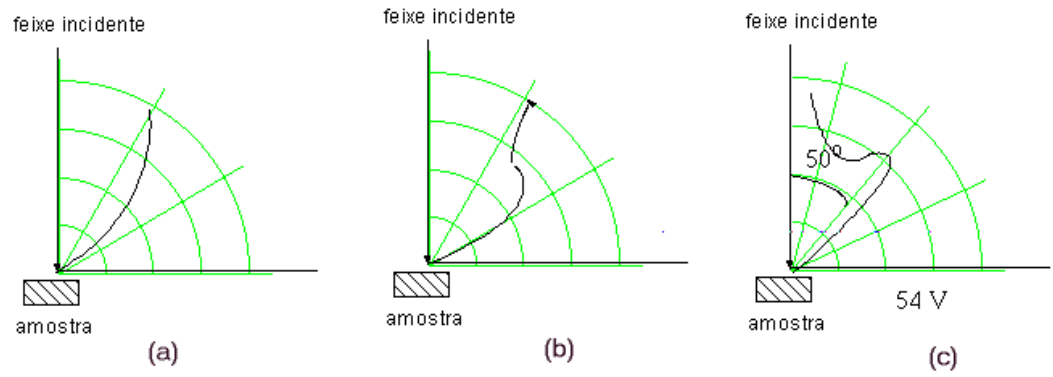


FIGURE 2.2. Intensidades dos feixes de elétrons espalhados, como função do ângulo, para cada uma das energias dos elétrons: (a) 40 eV; (b) 48 eV; (c) 54 eV.

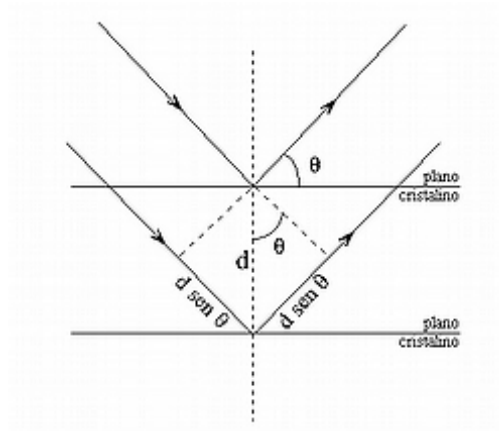


FIGURE 2.3. Esquema mostrando a condição de Bragg.

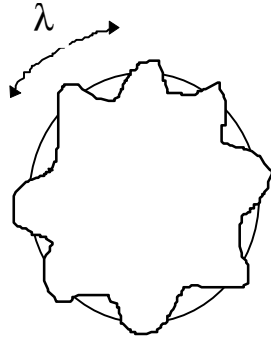


FIGURE 2.4.

que está em excelente concordância com o resultado experimental obtido por Davisson e Germer, através da difração de elétrons.

Além das experiências de Davisson e Germer, outras experiências foram realizadas (e.g., G.P. Thomson, 1928), de maneira que as propriedades ondulatórias das partículas tem-se tornado bem estabelecidas.

A partir dessas propriedades, por exemplo, podemos compreender os níveis de energia quantizados num átomo de hidrogênio. De fato, o conjunto discreto de estados do elétron (no átomo) deduz-se da teoria ondulatória, da mesma forma que os estados (discretos) de vibração de uma corda, os chamados harmônicos. Uma aplicação grosseira ao átomo de hidrogênio, da idéia da idéia do elétron como onda, permite-nos calcular corretamente os níveis de energia desse átomo. Para isto, consideremos que o elétron tenha um momento  $p$ , numa órbita circular de raio  $r$  (v. fig abaixo).

Se  $\lambda$  é o comprimento de onda do elétron, a existência de uma onda bem definida exige que a circunferência da órbita seja exatamente igual a um número inteiro do comprimento de onda, ou seja,  $2\pi r = n\lambda$ . Como  $\lambda = \frac{h}{p}$  (hipótese de de Broglie) segue que

$$\begin{aligned} 2\pi r &= \frac{nh}{p} \\ pr &= n\frac{h}{2\pi} \end{aligned}$$

é a condição de quantização de Bohr  $L_n = n\hbar$ , para o momento angular que, como vimos, nos dá os níveis de energia quantizados para o átomo de hidrogênio.

Um fato importante, sugerido pelas experiências, é que os conceitos clássicos de *onda* podem não representar a natureza dos elétrons ou dos fótons de forma adequada: o estado físico de uma *onda-partícula* pode não ser adequadamente representado pela especificação de aspectos clássicos, tais como, posição, momento, amplitude ou fase. Como veremos mais adi-

ante, em Mecânica Quântica a descrição formal do estado de um sistema mecânico está contida em sua função de onda,  $\Psi$ , uma entidade matemática nova, que não é uma onda no sentido clássico de uma ondulação, cuja frequência, fase, amplitude etc, possam ser medidas.

## 2.3 Princípio da incerteza de Heisenberg

Uma consequência fundamental da hipótese de de Broglie que foi mostrada pela primeira vez por Heisenberg (1927), com profundas repercussões na Física, é o que hoje conhecemos como *Princípio da Incerteza de Heisenberg*. Segundo este princípio, a localização de uma partícula no espaço demanda condições desfavoráveis para medir seu momento. Inversamente, as condições necessárias para a medição do momento interfere na possibilidade de localização da partícula no espaço. Assim, segundo este princípio, existe um limite acima do qual não podemos determinar simultaneamente, ambos, o momento e a posição de uma partícula. Em outras palavras, o princípio da incerteza especifica os limites dentro dos quais a imagem clássica da partícula pode ser usada.

Como exemplo, vamos supor que medimos a posição  $x$  de uma partícula, com uma precisão que chamaremos de  $\Delta x$ , isto é, a partícula pode estar localizada no intervalo  $x - \frac{1}{2}\Delta x \leq x \leq x + \frac{1}{2}\Delta x$ ; simultaneamente medimos a componente  $x$  do momento,  $p_x$ , com uma precisão  $\Delta p_x$ . (O mesmo pode ser feito para as demais coordenadas:  $y, z, \Delta p_y$  e  $\Delta p_z$ .) O princípio da incerteza estabelece que, numa medida simultânea, os erros mínimos dessa medição, estão relacionados por:

$$\begin{aligned}\Delta x \Delta p_x &\geq \hbar \\ \Delta y \Delta p_y &\geq \hbar \\ \Delta z \Delta p_z &\geq \hbar\end{aligned}\tag{2.3}$$

Agora precisamos ter um pouco de cuidado para interpretarmos a relação expressa na Eq.(2.3). As quantidades  $\Delta x$  e  $\Delta p_x$  (o mesmo raciocínio vale para as demais componentes), que representam os erros (ou incertezas) nas medidas simultâneas, não se referem – e este é o ponto principal – às limitações dos aparelhos de medidas usados. Pelo contrário, poderíamos construir um aparelho com qualquer precisão desejada e teríamos ainda válida a relação (2.3). De fato, as incertezas que aparecem naquela relação são devidas ao próprio ato de medição em si, isto é, quanto maior for o nível de conhecimento que temos da quantidade  $x$  menor será aquele correspondente a  $p_x$ . Para ilustrarmos isto, vamos considerar alguns exemplos, baseados em *experiências idealizadas*.

**Example 2** *Determinação da posição de uma partícula livre.*

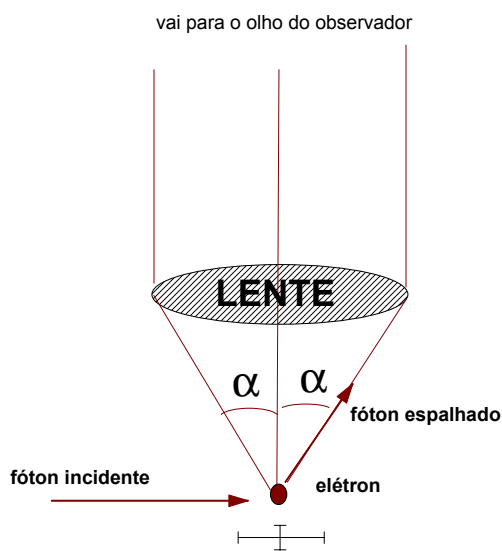


FIGURE 2.5. Experiência idealizada para medir a posição de um elétron.

Vamos considerar o dispositivo experimental da figura, tal como um microscópio, cuja finalidade é medir a posição de uma partícula livre, por exemplo, o elétron (esta experiência foi idealizada por Bohr).

Se o elétron se move a uma determinada distância do microscópio, cuja abertura angular correspondente é  $2\alpha$ , pode-se mostrar (a partir das leis da ótica) que o poder de resolução para um tal aparelho é dado por

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\text{sen}\alpha} \quad (2.4)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz usada e  $\Delta x$  representa a precisão com que a posição do elétron pode ser determinada, usando-se luz com aquele comprimento de onda. Para fazermos  $\Delta x$  tão pequeno quanto se queira, devemos usar luz de comprimento de onda cada vez menor. Para termos alguma precisão em nossas medidas, o poder de resolução do microscópio,  $\Delta x$ , deve ser menor que as dimensões da partícula envolvida. (Para o elétron, por exemplo, poderemos observá-lo, em princípio, usando-se a radiação gama.). Além disso, para que qualquer medida seja possível, é necessário que pelo menos um fóton – a menor quantidade de luz que pode ser usada – seja espalhado pelo elétron e passe através do microscópio (lente) até o olho do observador. Deste fóton, o elétron recebe uma quantidade de momento (efeito Compton) da ordem de  $\frac{h}{\lambda}$ . O momento transferido, todavia, não pode ser conhecido exatamente, pois a direção do fóton espalhado é indeterminada, podendo estar em qualquer posição entre a vertical e o ângulo  $\alpha$  (v. figura). Então existe uma incerteza no momento transferido

ao elétron (na direção  $x$ ) dada por

$$\Delta p_x \approx p \operatorname{sen} \alpha = \frac{h}{\lambda} \operatorname{sen} \alpha.$$

Usando a Eq.(2.4), encontramos

$$\Delta x \Delta p_x \approx h$$

(Como estamos considerando apenas ordem de grandeza, poderíamos ter  $\Delta x \Delta p_x \approx \hbar$ ).

## 2.4 Pacotes de onda

Uma consequência imediata do princípio da incerteza é a introdução de um novo esquema para se descrever o movimento de uma micropartícula. De fato, a sistemática usada na Mecânica Clássica para a descrição do movimento, qual seja, o conhecimento simultâneo dos valores exatos da posição e momento da partícula, não pode ser aplicada à nova Mecânica, uma vez que, devido à relação de incerteza, qualquer tentativa de se conhecer com grande precisão a posição da partícula, por exemplo, mais se destrói a precisão com que podemos conhecer seu momento e vice-versa. Isto de certa forma constitui-se numa dificuldade a mais que teremos que transpor.

Vamos iniciar esta nova etapa, escrevendo a relação de incerteza de uma forma ligeiramente diferente daquela representada na Eq. (2.3). Para isto, usaremos as igualdades:

$$\begin{aligned} p &= \frac{h}{\lambda} \\ k &= \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned}$$

onde  $k$  é o número de onda, uma quantidade útil na descrição das ondas. Segue, destas relações,

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{h}{2\pi} k_x = \hbar k_x \\ \Delta p_x &= \hbar \Delta k_x \end{aligned} \quad (2.5)$$

e da relação de incerteza  $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$ ,

$$\Delta x \Delta k_x \geq 1. \quad (2.6)$$

Como podemos notar, nesta equação só aparecem a coordenada e o número de onda, não dependendo de nenhuma propriedade da partícula, nem de constantes físicas. *Esta relação depende exclusivamente das propriedades ondulatórias.* De fato, pode-se deduzir matematicamente que esta



FIGURE 2.6. Onda senoidal estendendo-se por todo espaço.

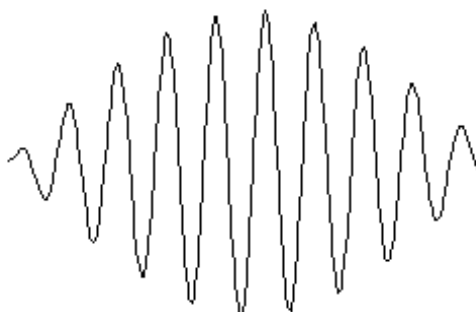


FIGURE 2.7. Representação esquemática de um pacote de onda.

relação é satisfeita por qualquer tipo de onda, independentemente da Mecânica Quântica. De um modo geral, para uma onda exatamente senoidal, por exemplo,  $\text{sen}kx$ , com número de onda  $k$  ( $\Delta k = 0$ ), a onda se estende uniformemente ao longo do eixo  $x$ , de modo que  $\Delta x \rightarrow \infty$ .

Por outro lado, se uma perturbação ondulatória está localizada em uma região finita,  $\Delta x$ ,

é óbvio que não podemos representá-la por uma única onda senoidal. De fato, uma tal onda localizada – também conhecida como pacote de onda – é representada, como se pode mostrar, pela superposição de um grupo de ondas  $\text{sen}kx$  com diferentes valores de  $k$ 's, de modo que ela interfiram destrutivamente fora da região  $\Delta x$ . As técnicas usadas para se conseguir tais ondas envolvem integrais de Fourier, que não discutiremos os detalhes neste texto (ver, e.g., Arfken).

Voltemos agora ao esquema quântico. As considerações feitas acima, sugerem que o movimento de uma partícula localizada numa certa região do espaço, pode ser descrito, usando-se um pacote de onda. Examinemos tal possibilidade com mais detalhes. Vamos considerar inicialmente um pacote de onda, movendo-se ao longo do eixo  $x$ , definido por:

$$f(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (2.7)$$

onde  $\omega = \omega(k)$ . O fato de supormos  $\omega = \omega(k)$ , ou seja, um meio dispersivo, é para termos um estudo mais geral possível, uma vez que desconhecemos

a natureza deste fenômeno. Por outro lado, ainda não conhecemos a forma da função  $\omega(k)$ .

Para as nossas finalidades, uma simples inspeção na Eq. (2.7) nos mostra que a função  $g(k)$  deve ser diferente de zero para uma pequena região em torno de um valor particular  $k = k_0$ . Isto implica na seguinte condição:

$$g(k) \neq 0, \text{ se } k_0 - \varepsilon \leq k \leq k_0 + \varepsilon$$

onde  $\varepsilon \ll k_0$ . Para esta condição, vale a expansão da função  $\omega(k)$ , em série de potências em torno de  $k = k_0$ :

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \omega_0 + (k - k_0) \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} + \\ &+ (k - k_0)^2 \left( \frac{d^2\omega}{dk^2} \right)_{k=k_0} + \dots \end{aligned} \quad (2.8)$$

Usando esta expansão na expressão (2.7), encontramos:

$$f(x, t) \simeq \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{ikx} e^{i \left[ kx - \omega_0 - (k - k_0) \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} \right]} dk$$

considerando a expansão até a primeira ordem em  $(k - k_0)$ . Reescrevendo esta expressão teremos:

$$f(x, t) \simeq e^{i(k_0 - \omega_0)t} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{i(k - k_0)(x - \frac{d\omega}{dk}t)} dk.$$

Exceto pelo fator de fase que aparece multiplicando a integral, podemos dizer que a função  $f(x, t)$  tem a forma

$$f(x, t) = f \left( x - \frac{d\omega}{dk}t \right).$$

Esta forma sugere fortemente que este pacote (grupo de ondas) propaga-se com uma velocidade, conhecida como velocidade de grupo, igual a

$$v_g = \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0}. \quad (2.9)$$

Agora temos um passo importante: se o pacote que estamos considerando deve representar uma partícula de momento  $p$  (ou velocidade  $v$ ), então:

$$v_g = v = \frac{p}{m}.$$

Usando (3.14)

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.10)$$

Integrando esta equação obtemos

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} + \text{Constante} \quad (2.11)$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} + \text{Constante} \quad (2.12)$$

$$\hbar\omega = \frac{p^2}{2m} + \text{Constante} \quad (2.13)$$

O primeiro termo desta equação,  $\frac{p^2}{2m}$ , é a energia cinética da partícula; o termo constante, que tem dimensão de energia, pode ser interpretado, após alguma reflexão, como uma energia potencial. Deste modo, reescrevemos (2.13) como

$$\hbar\omega = \frac{p^2}{2m} + V(x) \equiv E$$

que concorda com a expressão clássica para a energia da partícula. Isto mostra que a descrição clássica de uma partícula como uma entidade localizada no espaço e movendo-se com uma velocidade definida é realmente uma idealização do movimento de um pacote de onda. Devido às deficiências dos órgãos de sentido, o caráter extensivo do pacote de onda não é usualmente observado e os conceitos físicos baseados nessas observações são idealizações das observações. Então um pacote de onda move-se tal como uma partícula clássica, sob as condições onde a Mecânica Newtoniana dá uma descrição adequada do movimento.

## 2.5 Equação de Schrödinger

Uma conclusão importante obtida na seção anterior é que o movimento de uma *partícula* pode ser descrito através de uma onda; a natureza da função que representa esta onda, isto é, da *função de onda*, ainda desconhecemos. Entretanto, como nos ensina a Física Clássica, uma classe de fenômenos ondulatórios é regida por uma equação de onda geral, cuja solução é uma função de onda correspondente a uma determinada situação. Nosso objetivo nesta seção é encontrar uma equação de onda, cujas soluções sejam funções de ondas que descrevam o movimento de uma *partícula*.

Para isto, vamos investigar qual a equação que a função da Eq. (2.7) satisfaz. Para se obter esta equação com um caráter geral, faremos algumas

substituições naquela equação.

$$\begin{aligned} k &\rightarrow p \\ f(x, t) &\rightarrow \Psi(x, t) \\ g(k) &\rightarrow \phi(p). \end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \int \phi(p) e^{i(\frac{p}{\hbar}x - \omega t)} dp \\ &= \int \phi(p) e^{i(px - Et) / \hbar} dp. \end{aligned}$$

Derivando em relação ao tempo

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} \int \phi(p) E e^{i(px - Et) / \hbar} dp \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int \phi(p) \left[ \frac{p^2}{2m} + V(x) \right] e^{i(px - Et) / \hbar} dp \\ i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \frac{1}{2m} \underbrace{\left[ \int \phi(p) p^2 e^{i(px - Et) / \hbar} dp \right]}_{\text{segunda derivada}} + V(x) \Psi(x, t) \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde usamos  $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ . O termo entre colchetes da equação (2.14) pode ainda ser representado como a segunda derivada de  $\Psi$  em relação a  $x$ , isto é:

$$\int \phi(p) p^2 e^{i(px - Et) / \hbar} dp = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2}$$

Finalmente, reagrupando os termos, obtemos

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

que é a equação procurada e que foi obtida pela primeira vez por Schrödinger.

## 2.6 Interpretação da função de onda $\Psi(x, t)$

A função de onda, que é solução da equação de Schrödinger, deve ser considerada como uma entidade que nos dará uma descrição quântica completa de uma partícula de massa  $m$  com uma energia potencial  $V(x, t)$  e, então, é análoga à trajetória clássica  $x(t)$ .<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Nesta discussão, estamos considerando o problema em apenas uma dimensão; a generalização para o caso tridimensional é imediata e faremos mais tarde.

A única informação disponível que temos até agora da função de onda  $\Psi(x, t)$  é que esta função deve ter um valor grande onde é mais provável se encontrar a partícula e muito pequeno (ou nulo) em qualquer outro. Isto deve ser suplementado com exposições mais detalhadas de modo a permitir-nos obter de  $\Psi(x, t)$  a maior quantidade possível de informações.

O fato de se ter  $\Psi(x, t)$  grande nas regiões mais prováveis de se encontrar a partícula sugere que devemos interpretar a função de onda em termos estatísticos. Para considerarmos desta forma, vamos imaginar que possamos repetir um número muito grande de vezes o mesmo movimento (com as mesmas condições iniciais), na mesma região do espaço, referindo-se  $t$ , em cada caso, a uma particular escolha dos tempos. Em cada caso o movimento será descrito pela mesma função de onda  $\Psi(x, t)$ . Fazemos agora a suposição (que é devida a Born) de que os resultados numéricos num determinado instante  $t$  de qualquer grandeza fisicamente significativa (e.g., posição, momento, energia etc) serão, em geral, diferentes para cada um dos movimentos repetidos: existirá uma distribuição desses números que podem ser descritos por uma função de probabilidade.

É natural, após todas essas considerações, interpretar  $\Psi(x, t)$  como uma medida de probabilidade de encontrar uma partícula numa posição particular com relação a uma origem de coordenadas. Todavia devemos lembrar que uma probabilidade é uma grandeza real e positiva;  $\Psi(x, t)$  é, em geral, complexa. Portanto, vamos admitir que o produto de  $\Psi$  por seu complexo conjugado,  $\Psi^*$ , é a densidade de probabilidade da posição:

$$P(x, t) = \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) = |\Psi(x, t)|^2.$$

Isto significa que  $P(x, t) dx$  é a probabilidade de se encontrar uma partícula numa região  $dx$  em torno do ponto  $x$  no instante  $t$ , quando um grande número de medidas precisas são feitas, cada uma delas descritas pela função de onda  $\Psi(x, t)$ .

Para que esta interpretação de  $\Psi(x, t)$  em termos de probabilidades seja válida, devemos assegurar que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1 \quad (2.15)$$

isto é, que as funções  $\Psi(x, t)$  sejam normalizadas, contanto que as integrais sobre todo o espaço de  $\Psi^*(x, t) \Psi(x, t)$  tenha um valor finito. Esta equação expressa o simples fato de que a probabilidade de se encontrar uma a partícula descrita pela função de onda  $\Psi(x, t)$ , em qualquer lugar do espaço é *um*. Funções para as quais a integral de normalização existe são denominadas de *funções quadraticamente integráveis*.

Mostraremos, a seguir, que a interpretação dada a  $\Psi(x, t)$  é consistente, no sentido de que existe uma lei de conservação de probabilidade, isto é, *se a probabilidade de encontrar a partícula dentro de uma região do espaço diminui com o tempo, a probabilidade de encontrá-la fora desta região deve*

*aumentar da mesma quantidade*, exatamente como no caso da conservação de matéria em hidrodinâmica, ou da conservação da carga elétrica, em eletrodinâmica. Para isso, precisamos da equação de Schrödinger e de seu complexo conjugado:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi \\ -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + V(x) \Psi^* \end{aligned}$$

onde consideramos que  $V(x)$  seja real. Multiplicando a primeira equação por  $\Psi^*$  (pela esquerda) e a segunda, por  $\Psi$  (pela direita)

$$\begin{aligned} i\hbar \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi^* \Psi \\ -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi + V(x) \Psi^* \Psi \end{aligned}$$

e subtraindo a segunda da primeira, obtemos:

$$i\hbar \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi \right). \quad (2.16)$$

A expressão entre parênteses no primeiro membro pode ser identificada como a derivada, em relação ao tempo, do produto  $\Psi^* \Psi$  e, portanto de  $P(x, t) = \Psi^* \Psi$ , isto é:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \equiv \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) = \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

O segundo membro pode ser identificado como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) &= \\ &= \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \\ &= \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi \end{aligned}$$

que concorda com aquela expressão.

Podemos então reescrever a Eq. (2.16) como:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right)$$

ou

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\hbar}{2im} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \right] = 0.$$

Definindo a densidade de corrente (ou fluxo) por

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2im} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right)$$

temos finalmente

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = 0. \quad (2.17)$$

*Obs.:* A generalização da Eq. (2.17) para três dimensões é imediata:

a) **Uma dimensão**

1 Dimensão	
Equação de Schrödinger	$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t)$
Densidade de corrente	$j(x, t) = \frac{\hbar}{2im} \left( \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right)$
Equação da continuidade	$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = 0.$

(2.18)

b) **Três dimensões**

3 Dimensões	
Equação de Schrödinger	$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, t)$
Densidade de corrente	$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} (\Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi^* \Psi)$
Equação da continuidade	$\frac{\partial P(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$

(2.19)

A Eq. (??) [ou a generalização (2.19)] é a lei de conservação procurada: ela expressa o fato de que, se a probabilidade de encontrar uma partícula numa região limitada decresce com o tempo, a probabilidade de encontrá-la fora dessa região aumenta na mesma proporção ou vice-versa.

Integrando-se a Eq. (2.19) [ou (2.19)] em todo o espaço, obtem-se:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial j(x,t)}{\partial x} dx$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x,t) dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial j(x,t)}{\partial x} dx$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x,t) dx = - [j(+\infty, t) - j(-\infty, t)].$$

Mas, para funções quadraticamente integráveis,  $j(\pm\infty) = 0$ , isto é, se anulam no infinito. Logo,

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} P(x,t) dx = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,t)| dx = 0$$

o que nos mostra que a normalização mostrada na Eq. (2.15), feita num instante  $t$  qualquer permanece inalterada: isso garante que, se fizermos a normalização no instante  $t = 0$ , por exemplo, ela continua valendo para todos os valores de  $t$ .

## 2.7 Revisão dos conceitos de probabilidade

Devido a interpretação da função de onda em termos probabilísticos, é necessária uma breve revisão nos conceitos de probabilidades.

Vamos supor que a cada evento  $E_k$ , numa coleção de  $N$  eventos  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_N$ , atribui-se uma probabilidade de ocorrência, que chamaremos de  $P_k$ , com  $\sum_{k=1}^N P_k = 1$ . Por exemplo, lançando-se uma moeda os dois resultados possíveis (*cara* e *coroa*) podem ser identificados como eventos  $E_1$  e  $E_2$ , cujas probabilidades de ocorrência, se a moeda for perfeita, são  $P_1 = P_2 = 0,5$ .

Uma variável  $x$ , que toma os valores  $x_1$  se  $E_1$  ocorre,  $x_2$  se  $E_2$  ocorre etc, é chamada de variável aleatória. Se num lançamento de moeda, você aposta, por exemplo, R\$1,00 para a ocorrência de *cara* e R\$3,00 para a ocorrência de *coroa*, seus ganhos constituem uma variável aleatória com valores  $x_1 = \text{R}\$1,00$  e  $x_2 = \text{R}\$3,00$ .

O *valor esperado* de  $x$  (que representaremos por  $\langle x \rangle$ ) para uma dada distribuição de probabilidade é definido como

$$\langle x \rangle = \sum_k x_k P_k \quad (2.20)$$

No exemplo do lançamento de moedas,  $\langle x \rangle = 1,00 \times 0,5 + 3,00 \times 0,5 = 2,00$ . Isto é, o ganho esperado por cada lançamento de moeda é R\$2,00, daí o termo *valor esperado* para  $\langle x \rangle$ .

Se realizarmos uma prova um número  $N$  (muito grande) de vezes,  $N_1$  das quais acontece o evento  $E_1$ ,  $N_2$ ,  $E_2$  etc, onde  $N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_M = N$ , espera-se que as frequências relativas  $f_k = N_k/N$ , com que ocorre o evento  $E_k$ , sejam aproximadas pelas probabilidades ( $f_k \approx P_k$ ). Então o valor médio de  $x$ ,  $\sum x_k f_k$ , é aproximadamente o valor esperado  $\langle x \rangle$ , e os dois termos (valor médio e valor esperado) podem ser usados como sinônimos.

Um outro conceito que aparece muito frequentemente é a *variância*,  $(\Delta x)^2$ , da variável aleatória  $x$ . Ela é definida como

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \sum_k (x_k - \langle x \rangle)^2 P_k \\ &= \sum_k \left( x_k^2 + \langle x \rangle^2 - 2x_k \langle x \rangle \right) P_k \\ &= \sum_k x_k^2 P_k + \sum_k \langle x \rangle^2 P_k - 2 \sum_k x_k \langle x \rangle P_k \\ &= \sum_k x_k^2 P_k + \langle x \rangle^2 \sum_k P_k - 2 \langle x \rangle \sum_k x_k P_k \\ &= \langle x^2 \rangle + \langle x \rangle^2 - 2 \langle x \rangle \langle x \rangle \end{aligned}$$

ou

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (2.21)$$

uma quantidade que mede o desvio do valor médio. Variâncias serão usadas mais tarde para a formulação das relações de incertezas de Heisenberg.

Nesta seção admitimos que os eventos eram discretos, enquanto que em muitas aplicações na Mecânica Quântica, é comum encontrar-se distribuições de probabilidades contínuas. Neste caso, as somas em (2.20) e (2.21) devem ser substituídos pelas integrais correspondentes. Por exemplo, para uma função de onda normalizada, o *valor médio* ou o *valor esperado* da coordenada  $x$ , que é uma variável aleatória, é<sup>2</sup>

$$\langle x \rangle = \int_{\tau} x |\Psi(x, t)|^2 d\tau \quad (2.22)$$

O valor médio do vetor posição,  $\mathbf{r}$ , é

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int_{\tau} \mathbf{r} |\Psi(x, t)|^2 d\tau \quad (2.23)$$

---

<sup>2</sup>A partir de agora, usaremos a notação  $d\tau = dx dy dz \equiv dV$ , se estamos em três dimensões,  $d\tau = dx dy \equiv dS$ , em duas dimensões e  $d\tau = dx$ , para uma dimensão. O símbolo  $\int_{\tau} f d\tau$ , significa que devemos integrar a função  $f$  em todo *espaço* correspondente.

Uma função arbitrária de  $\mathbf{r}$ ,  $f(\mathbf{r})$ , tem o valor esperado:

$$\langle f(\mathbf{r}) \rangle = \int_{\tau} f(\mathbf{r}) |\Psi(x, t)|^2 d\tau \quad (2.24)$$

## 2.8 Valores esperados de variáveis dinâmicas. Operadores.

As Eqs. (2.23) e (2.24) definem os valores esperados para o vetor posição e funções arbitrárias desse vetor. Os valores esperados de variáveis dinâmicas, tais como, velocidade, momento e energia, podem ser definidos satisfatoriamente, aplicando-se o *Princípio da Correspondência* de Bohr. Para isto, exigimos que o movimento clássico de uma partícula seja descrito de forma aproximada pelo comportamento médio de um pacote de ondas e, a partir disso, calcula-se os valores médios das variáveis dinâmicas que devem satisfazer as leis da mecânica clássica.

Por exemplo, esperamos que a derivada temporal de  $\langle \mathbf{r} \rangle$  corresponda à velocidade clássica. Para a componente  $x$ , teremos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \frac{d}{dt} \int_{\tau} x P(x, t) d\tau \\ &= \int_{\tau} x \frac{dP(x, t)}{dt} d\tau \end{aligned}$$

pois a única quantidade no integrando que depende do tempo é  $P$ . Usando a equação da continuidade [(2.19)], podemos escrever

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \int_{\tau} x \frac{dP(x, t)}{dt} d\tau \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} &= - \int_{\tau} x (\nabla \cdot \mathbf{j}) d\tau \end{aligned} \quad (2.26)$$

Mas

$$\begin{aligned} x (\nabla \cdot \mathbf{j}) &= x \left( \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} (x j_x) - j_x + \frac{\partial}{\partial y} (x j_y) + \frac{\partial}{\partial z} (x j_z) \end{aligned}$$

ou

$$x (\nabla \cdot \mathbf{j}) = \nabla \cdot (x \mathbf{j}) - j_x. \quad (2.27)$$

Substituindo esta igualdade, obtemos:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = - \int_{\tau} \nabla \cdot (x \mathbf{j}) d\tau + \int_{\tau} j_x d\tau.$$

Como acontece com as funções quadraticamente integráveis,  $\Psi$  se anula suficientemente rápido no infinito, de forma que a integral contendo a divergência,  $\int_{\tau} \nabla \cdot (x \mathbf{j}) d\tau$ , se anula nessas condições. Assim, a derivada temporal do valor médio de  $x$ , é:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \int_{\tau} \dot{j}_x d\tau.$$

A mesma expressão vale para as outras componentes:

$$\frac{d}{dt} \langle y \rangle = \int_{\tau} \dot{j}_y d\tau$$

$$\frac{d}{dt} \langle z \rangle = \int_{\tau} \dot{j}_z d\tau.$$

Tomando então o vetor  $\mathbf{r} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z$ , encontra-se:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle &= \mathbf{i} \frac{d}{dt} \langle x \rangle + \mathbf{j} \frac{d}{dt} \langle y \rangle + \mathbf{k} \frac{d}{dt} \langle z \rangle \\ &= \int_{\tau} \underbrace{(\mathbf{i} \dot{j}_x + \mathbf{j} \dot{j}_y + \mathbf{k} \dot{j}_z)} d\tau. \end{aligned}$$

ou

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle = \int_{\tau} \mathbf{j} d\tau. \quad (2.28)$$

Usando agora a definição de  $\mathbf{j}$  apresentada na Eq.(2.19)

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle = \frac{\hbar}{2im} \int_{\tau} [\Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi] d\tau$$

e integrando por parte, obtemos<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle &= 2 \times \frac{\hbar}{2im} \int_{\tau} \Psi^* \nabla \Psi d\tau \\ &= \frac{\hbar}{im} \int_{\tau} \Psi^* \nabla \Psi d\tau.\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int_{\tau} \Psi^* \nabla \Psi d\tau \\ &= \int_{\tau} \Psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi d\tau \\ &= \int_{\tau} \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \Psi d\tau\end{aligned}$$

O lado esquerdo desta equação é simplesmente a massa vezes a velocidade clássica. De acordo com a suposição de que os valores médios satisfazem as leis da mecânica clássica, o lado direito dessa equação deve ser igual ao valor esperado do momento,  $\mathbf{p}$ , da partícula. Então somos levados a definir

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int_{\tau} \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \Psi d\tau. \quad (2.29)$$

---

<sup>3</sup> Considere a componente  $x$  dessa integral:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) \Psi \right] dx$$

O segundo termo pode ser integrado por partes, usando a fórmula  $\int_a^b u dv = uv|_a^b - \int_a^b v du$ . Assim:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) \Psi dx = \Psi^* \Psi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx.$$

Como  $\Psi(\pm\infty) = 0$  (função quadraticamente integrável) o primeiro termo do segundo membro se anula e obtem-se:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) \Psi dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx$$

Assim

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) \Psi \right] dx = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx.$$

Como a mesma expressão vale para todas as componentes, podemos inferir o resultado, substituindo-se  $\frac{\partial \Psi}{\partial x} \rightarrow \nabla \Psi$ .

Podemos mostrar que esta identificação é ratificada, se considerarmos a taxa de variação de  $\langle \mathbf{p} \rangle$  com o tempo, isto é:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{p} \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \Psi d\tau.$$

Vamos considerar a componente  $x$  desta equação:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle p_x \rangle &= \frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi d\tau \\ &= -i\hbar \int_{\tau} \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right) d\tau \\ &= \int_{\tau} \left[ \left( -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left( i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \right] d\tau \end{aligned}$$

onde invertemos a ordem da derivada de  $x$  e  $t$  no segundo termo do segundo membro. Vamos eliminar a derivada temporal, usando-se a equação de Schrödinger para  $\Psi$  e  $\Psi^*$ , isto é:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi$$

e

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* + V\Psi^*.$$

Assim

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle p_x \rangle &= \int_{\tau} \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* + V\Psi^* \right) \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right] d\tau \\ &\quad - \int_{\tau} \left[ \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi \right) \right] d\tau \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\tau} \left( \nabla^2 \Psi^* - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \nabla^2 \Psi \right) d\tau \\ &\quad + \int_{\tau} \left( V\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} (V\Psi) \right) d\tau. \end{aligned}$$

Vamos usar o teorema de Green,  $\int_{\tau} (u \nabla^2 v - v \nabla^2 u) d\tau = \int_S (u \nabla v - v \nabla u) \cdot \mathbf{n} dS$ , para transformar as integrais volumétricas, contendo Laplaciano, em integrais de superfícies. Fazendo as devidas substituições, obtem-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle p_x \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S \left[ (\nabla \Psi^*) \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \nabla \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right] \cdot \mathbf{n} dS \\ &\quad + \int_{\tau} \left( V\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} (V\Psi) \right) d\tau. \end{aligned}$$

Devemos lembrar que  $S$ , é a superfície que envolve o volume  $\tau$ , que no nosso caso abrange todo o espaço. Assim, tanto  $\Psi$ , como suas derivadas, se anulam nessa superfície e a integral é identicamente nula. Logo,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \langle p_x \rangle &= \int_{\tau} \left( V \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} (V \Psi) \right) d\tau \\ &= \int_{\tau} \left[ V \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \left( V \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi \frac{\partial V}{\partial x} \right) \right] d\tau\end{aligned}$$

ou finalmente

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle p_x \rangle = \int_{\tau} \Psi^* \left( -\frac{\partial V}{\partial x} \right) \Psi d\tau.$$

Da mesma forma como temos feito para outros casos, esta expressão vale para todas as componentes de  $\mathbf{p}$ . Assim, no caso mais geral obtem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{p} \rangle = \int_{\tau} \Psi^* (-\nabla V) \Psi d\tau \quad (2.30)$$

$$\equiv -\langle \nabla V \rangle = \langle \mathbf{F} \rangle. \quad (2.31)$$

Esta equação representa a segunda lei de Newton, válida para valores esperados (ou médios), de acordo com a formulação do princípio da correspondência. A expressão contida na Eq. (2.31) é conhecida como teorema de Ehrenfest. Como estamos considerando forças conservativas, esperamos que a lei de conservação da energia possa também ser escrita em termos de valores médios. Em vista disto, a energia média deve ter a forma:

$$\langle H \rangle = \langle K \rangle + \langle V \rangle = \langle K \rangle + \int_{\tau} \Psi^* V \Psi d\tau = \text{Constante} \quad (2.32)$$

Até agora ainda não sabemos como expressar  $\langle H \rangle$  e  $\langle K \rangle$  em termos da função de onda, o que faremos a seguir. Multiplicando (pela esquerda) a equação de Schrödinger para  $\Psi$  [Eq.(2.19)], por  $\Psi^*$  e integrando o resultado em todo o espaço, obtem-se:

$$\begin{aligned}\int_{\tau} \Psi^* i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d\tau &= \\ &= \int_{\tau} \Psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \right) d\tau + \int_{\tau} \Psi^* V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau\end{aligned} \quad (2.33)$$

Derivando esta equação em relação ao tempo, pode-se mostrar que o lado direito é uma constante de movimento com dimensão de energia. Então, como o segundo termo do lado direito é o valor médio da energia potencial, podemos identificar o primeiro termo do segundo membro como o valor médio da energia cinética e, por conseguinte, o primeiro membro como a energia total média da partícula. Isto é:

$$\langle H \rangle = \int_{\tau} \Psi^* i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} d\tau \quad (2.34)$$

e

$$\langle K \rangle = \int_{\tau} \Psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \right) d\tau \quad (2.35)$$

A seguir faremos algumas observações a respeito dessas expressão que calculamos nesta seção.

**Remark 2** *As expressões para calcular valores esperados (ou valores médios) têm sempre a mesma forma: se quisermos calcular o valor esperado de uma grandeza  $G$ , usamos sempre uma expressão do tipo*

$$\langle G \rangle = \int_{\tau} \Psi^*(\mathbf{r}, t) G \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau. \quad (2.36)$$

Entretanto, para se calcular a integral em (2.36) precisamos expressar a grandeza  $G$  em função das coordenadas  $(x, y, z)$  e do tempo  $t$ . Em mecânica clássica, é sempre possível encontrar-se tal função. Por exemplo, se a grandeza  $G$  representa o momento  $p$  da partícula, podemos sempre escrevê-lo em função das coordenadas das partículas, uma vez que é sempre possível conhecê-lo de forma precisa, em cada ponto da trajetória. De fato, podemos resolver a equação de movimento  $m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}$ , para uma lei de força específica do problema que estiver em pauta. A solução nos fornece  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{t})$  e, daí  $\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{r}}$ , que nos permite calcular o momento em cada ponto da trajetória, isto é,  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}(\mathbf{r}) = m\dot{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$ , o que completa o raciocínio.

Mas, em mecânica quântica, o princípio de incerteza de Heisenberg nos diz que **não** é possível escrever  $\mathbf{p}$  em função da posição  $\mathbf{r}$ , pois  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{p}$  não podem ser conhecidos simultaneamente com precisão absoluta; e mais, este princípio elimina qualquer tentativa de se representar o movimento através de trajetória. Devemos, portanto, encontrar alguma outra forma de expressar  $G$  em termos de  $\mathbf{r}$  e  $t$ . Voltemos à equação (2.29):

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int_{\tau} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) \right) d\tau$$

De acordo com a forma geral de valores esperados,  $\langle G \rangle = \int_{\tau} \Psi^*(\mathbf{r}, t) G \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau$ , podemos escrever

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int_{\tau} \Psi^*(\mathbf{r}, t) (\mathbf{p} \Psi(\mathbf{r}, t)) d\tau$$

Esta equação nos sugere uma associação entre a grandeza dinâmica  $\mathbf{p}$  e o operador diferencial  $\frac{\hbar}{i} \nabla$ . Em outras palavras, o efeito de multiplicar a função  $\Psi$  por  $\mathbf{p}$ ,  $(\mathbf{p}\Psi)$ , é o mesmo que obtemos, fazendo agir sobre ela aquele operador diferencial, isto é,  $\frac{\hbar}{i} \nabla \Psi$ . Este procedimento pode ser estendido para todas as grandezas dinâmicas. Concluimos, portanto, que a cada grandeza física  $G$ , está associado um operador (diferencial ou não)  $G$ . Para distinguirmos a representação da grandeza e seu operador correspondente, vamos escrever este (nas situações em que possa ocorrer uma interpretação

dúbia) como  $\hat{G}$ . Assim, a cada grandeza  $G$  associamos um operador  $\hat{G}$ :  $G$  (grandeza)  $\rightarrow \hat{G}$  (operador). A equação (2.36) pode ser reescrita como:

$$\langle G \rangle = \int_{\tau} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left( \hat{G} \Psi(\mathbf{r}, t) \right) d\tau \quad (2.37)$$

Operadores Importantes	
Grandeza Física	Operador
Posição, $\mathbf{r}$	$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$
Momento, $\mathbf{p}$	$\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$
Energia Total, $E$	$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$
Energia Cinética, $K$	$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
Energia Potencial, $V(\mathbf{r})$	$\hat{V}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})$

Como veremos mais adiante, os operadores desempenham um papel muito importante na mecânica quântica.

**Remark 3** Com o auxílio dos operadores, podemos obter a equação de Schrödinger a partir da equação clássica da energia (sistemas conservativos)

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = E$$

fazendo-se a substituição formal<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &\leftrightarrow \mathbf{r} \\ \mathbf{p} &\leftrightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla \\ E &\leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \end{aligned}$$

Por exemplo, no caso do movimento de uma partícula, sujeita a um potencial  $V(\mathbf{r})$ , temos para a função Hamiltoniana:

$$H \equiv \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E.$$

<sup>4</sup>É bom lembrar que este procedimento não significa uma tentativa de obter a equação de Schrödinger a partir das leis clássicas. Como sabemos, não existe nenhuma maneira (além desta substituição formal) de se obter tal equação a partir da mecânica clássica, uma vez que a forma de descrever o movimento nas duas mecânicas são conceitualmente diferentes.

Feitas as substituições acima sugeridas, encontra-se o operador Hamiltoniano para este caso

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

e a equação de operadores

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

Por se tratar de operadores diferenciais, é evidente que uma equação deste tipo não tem nenhum sentido se ela não estiver atuando (operando) sobre alguma função das coordenadas e do tempo. É necessário, portanto, multiplicar (pela esquerda) por uma função  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . Logo,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t)$$

que é a equação desejada. Esta equação pode ainda ser representada simbolicamente por

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.39)$$

que é a equação de Schrödinger na forma de operadores, obtida pela substituição formal das variáveis clássicas na função hamiltoniana pelos operadores correspondentes.

### 2.8.1 Operadores

Como observamos anteriormente, os operadores desempenham um papel fundamental na mecânica quântica, pois eles representam de alguma forma as grandezas físicas, sobre as quais estamos interessados no nosso estudo. Em vista disto, desenvolveremos nesta seção parte da teoria matemática dos operadores, que nos será muito útil futuramente.

### 2.8.2 Definição de operadores

Como definição, dizemos que um operador é qualquer entidade matemática que opera (atua) sobre qualquer função, digamos, da variável  $x$ , obtendo-se como resultado desta operação uma nova função dessa variável.

Seja, por exemplo, um operador  $\hat{A}(x) = x$ , atuando sobre uma função  $\psi(x)$ , isto é,  $\hat{A}\psi(x)$ . O resultado disto é uma outra função  $\Phi(x) = x\psi(x)$ , ou seja,  $\hat{A}\psi(x) = x\psi(x) = \Phi(x)$ .

Um outro exemplo é o operador  $\hat{A}(x) = \frac{\partial}{\partial x}x$ . Então, para qualquer função  $\psi(x)$ :

$$\hat{A}\psi(x) = \left(\frac{\partial}{\partial x}x\right)\psi(x)$$

ou

$$\hat{A}\psi(x) = \psi(x) + x \frac{\partial \psi(x)}{\partial x}. \quad (2.40)$$

O segundo membro desta equação foi obtido, usando-se a regra usual da derivada de um produto de funções:  $x\psi(x)$ . Como a igualdade (2.40) é válida para qualquer função  $\psi(x)$  podemos omitir formalmente esta função nos dois membros da equação e escrever uma equação de operadores:

$$\frac{\partial}{\partial x} x = 1 + x \frac{\partial}{\partial x}.$$

De um modo geral, a equação de operadores

$$\hat{A} = \hat{B} + \hat{C}$$

implica

$$\hat{A}\psi(x) = (\hat{B} + \hat{C})\psi(x)$$

para qualquer função  $\psi(x)$ .

### 2.8.3 Equação de autovalores

Para cada operador  $\hat{A}$  existe um conjunto de números ( $a_n$ ) e um conjunto de funções ( $u_n$ ) definidos pela equação

$$\hat{A}(x) u_n(x) = a_n u_n(x) \quad (2.41)$$

onde  $u_n$  são denominadas de *autofunções* e  $a_n$  são os *autovalores* correspondentes. As autofunções de um operador são, então, funções especiais que permanecem inalteradas sob a operação do operador, exceto pela multiplicação por um número, o autovalor correspondente.

Como exemplo, vamos considerar o operador  $\hat{A}(x) = -i \frac{d}{dx}$ , e a equação de autovalores correspondente fica

$$-i \frac{d}{dx} u_n(x) = a_n u_n(x).$$

Isto corresponde a uma equação diferencial de primeira ordem da forma:

$$\frac{d}{dx} u_n(x) - i a_n u_n(x) = 0,$$

cujas soluções (normalizadas) é do tipo

$$u_n(x) = e^{i a_n x},$$

como pode ser verificado facilmente, substituindo-a na equação original. Nesta solução,  $a_n$  são constantes arbitrárias que dependem das condições

de contorno do problema que estivermos resolvendo. Note que esta solução é geral, não sendo possível extrair daí nenhuma conclusão a respeito da forma particular desses autovalores, até que as condições de contorno do problema em questão sejam conhecidas.

Por exemplo, poderíamos estar interessados em resolver este problema para o caso de  $u_n(x)$  ser periódica numa região finita de comprimento  $L$ , isto é,  $u_n(x+L) = u_n(x)$ . Aplicando esta condição à solução encontrada, temos:

$$u_n(x+L) = u_n(x)$$

$$e^{ia_n(x+L)} = e^{ia_n x}$$

$$e^{ia_n L} = 1$$

o que implica

$$a_n = \frac{2\pi n}{L}$$

uma vez que  $e^{2\pi i n} \equiv 1$ , para qualquer número inteiro  $n$ .

Considere agora a diferença entre dois autovalores sucessivos:

$$a_{n+1} - a_n = \frac{2\pi}{L}.$$

Se fizermos  $L \rightarrow \infty$ , isto é, se a função for periódico em todo o espaço, então a diferença entre autovalores sucessivos torna-se *nula* e as autofunções tomam a forma

$$u(x) = e^{iax}$$

Neste caso, os autovalores tornam-se variáveis contínuas, podendo receber qualquer valor, diferentemente do caso em que  $L$  é finito, onde os autovalores só podiam ser múltiplos inteiros de  $\frac{2\pi}{L}$ .

Desta discussão, observa-se que os autovalores de um operador dependem fortemente das condições de contorno impostas pelo problema particular que estamos resolvendo, tal que esses autovalores só serão bem definidos, quando essas condições são conhecidas.

#### 2.8.4 Relações de comutação

Vamos considerar uma operação sucessiva de dois operadores  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$ . Definimos o *comutador* desses operadores como:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (2.42)$$

que é a diferença entre as operações, em que primeiro atua o operador  $\hat{B}$  seguido de  $\hat{A}$  e  $\hat{A}$  seguido  $\hat{B}$ . Ao contrário das operações numéricas,<sup>5</sup> em geral, os operadores **não comutam**, isto é,

$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0,$$

mas seu comutador pode ter como resultado um novo operador.

Para exemplificar, vamos considerar um caso simples:  $\hat{A} = x$  e  $\hat{B} = \frac{\partial}{\partial x}$ . Já sabemos que o comutador de dois operadores pode ser um novo operador. *Sabemos também que um operador só tem algum significado se estiver operando sobre alguma função arbitrária  $\psi(x)$ .* Assim, para calcularmos o comutador, vamos fazê-lo operar sobre uma função arbitrária. Isto é:

$$\begin{aligned} \left[ x, \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi(x) &= \left( x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} x \right) \psi(x) \\ &= x \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \\ &= -\psi. \end{aligned}$$

Como isto é verdade para qualquer  $\psi$ , podemos encontrar a equação de operadores, omitindo a função em ambos os membros da equação:

$$\left[ x, \frac{\partial}{\partial x} \right] = -1.$$

que é a equação que determina o comutador dos dois operadores. De uma maneira geral, a equação que determina o comutador de dois operadores quaisquer é denominada de *relação de comutação* para aqueles operadores.

**Remark 4** *Mostramos que a posição  $x$  e o momento  $p_x$  são representados pelos operadores*

$$\begin{aligned} \hat{x} &\leftrightarrow x \\ \hat{p}_x &\leftrightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

*Vamos calcular a relação de comutação desses operadores. De (2.42), temos*

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \left[ x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

---

<sup>5</sup>Considere dois números quaisquer  $x$  e  $y$ . Se definirmos o comutador como na Eq. (2.42), essa operação nos dá sempre como resultado  $[x, y] = 0$ , devido à propriedade comutativa da multiplicação (algébrica):  $xy = yx \Rightarrow [x, y] = xy - yx \equiv 0$ .

Lembramos que devemos fazer esse comutador atuar sobre uma função arbitrária:

$$\begin{aligned} \left[ x, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right] \psi(x) &= \left( x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \right) \psi(x) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi - x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \\ &= -\frac{\hbar}{i} \psi = i\hbar \psi(x) \end{aligned}$$

ou, eliminando a função, encontra-se

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (2.43)$$

Este exemplo é importante para atribuírmos um significado físico aos operadores. O fato de os operadores  $\hat{x}$  e  $\hat{p}_x$  não comutarem está coerente com a relação de incerteza e o significado que daremos aos operadores. Como definimos anteriormente,  $[\hat{A}, \hat{B}]$  representa a diferença entre as operações sucessivas de operadores. Agora, suponha que desejamos fazer dois tipos de observação, que designaremos por  $\mathcal{A}$  e  $\mathcal{B}$  (por exemplo,  $\mathcal{A}$  pode ser a medida da posição e  $\mathcal{B}$ , do momento). Vamos representar por  $\mathcal{AB}$  a observação primeiro de  $\mathcal{B}$  (momento, no exemplo) seguida de  $\mathcal{A}$  (medida da posição).  $\mathcal{BA}$  será a observação na ordem inversa. Como cada observação afeta a outra (estamos raciocinando com as medidas de posição e momento) de acordo com o princípio da incerteza, então os dois procedimentos darão resultados diferentes. Representamos isto simbolicamente por

$$\mathcal{AB} - \mathcal{BA} \neq 0$$

Isto sugere que as observações  $\mathcal{A}$  e  $\mathcal{B}$  sejam representados por operadores  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$  e, de uma maneira geral, deve-se associar um operador a cada grandeza observável, tais como: posição, momento, energia etc.



# 3

## Equação de Schrödinger independente do tempo

### 3.1 Introdução

A equação de Schrödinger obtida anteriormente para uma partícula sujeita a um potencial, que na sua forma mais geral pode ser escrita como

$$ih \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (3.1)$$

descreve a evolução temporal de  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . Em alguns casos, quando  $V(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r})$ , isto é, para sistemas conservativos, podemos encontrar soluções independentes do tempo – conhecidas como estados estacionários – a partir da equação de Schrödinger independente do tempo. Como é de nosso interesse nesta fase do curso, vamos considerar por enquanto apenas o caso unidimensional, isto é,  $\Psi = \Psi(x, t)$ .

Para este caso particular, a Eq. (3.1) reduz-se a:

$$ih \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t). \quad (3.2)$$

A Eq. (3.2) é uma equação de derivadas parciais nas variáveis  $x$  e  $t$ , que pode ser reduzida a um par de equações diferenciais ordinárias em uma variável, quando usamos o método de separação de variáveis<sup>1</sup>. Para isto, vamos supor que (3.2) admite soluções do tipo

$$\Psi(x, t) = T(t) u(x) \quad (3.3)$$

---

<sup>1</sup>Ver, por exemplo, Arfken.

onde  $T(t)$  e  $u(x)$  são funções só de  $t$  e  $x$ , respectivamente. Substituindo (3.3) em (3.2) obtemos:

$$i\hbar u(x) \frac{\partial T(t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} + V(x) u(x) \right] T(t).$$

Dividindo ambos os membros desta equação pelo produto  $T(t)u(x)$  encontra-se

$$i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{u(x)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x) u(x) \right]. \quad (3.4)$$

A forma de (3.4) é simples: no primeiro membro só aparece a variável  $t$  e no segundo, a variável  $x$ . Isto significa que, para esta equação ser satisfeita, é necessário que ambos os membros sejam independentes tanto de  $t$  como  $x$ , isto é, cada um deles seja igual a uma constante:

$$i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = E \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{u(x)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V(x) u(x) \right] = E \quad (3.6)$$

onde  $E$  é chamada de constante de separação.

A Eq. (3.5), que pode ser reescrita como

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} E T(t) \quad (3.7)$$

tem como solução

$$T(t) = C e^{-iEt/\hbar} \quad (3.8)$$

como pode ser mostrado facilmente, substituindo-se este resultado de volta na Eq. (3.7).

A outra equação, (3.6), cujas soluções estamos interessados agora, pode ser reescrita como

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] u(x) = E u(x). \quad (3.9)$$

Como nesta equação não aparece a variável  $t$ , ela é frequentemente conhecida como Equação de Schrödinger Independente do Tempo (ESIT), e tem a forma de uma equação de autovalores, que estudamos na Parte II (seção sobre Operadores). De fato, o termo entre colchetes no primeiro membro, representa o operador Hamiltoniano (em uma dimensão)

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (3.10)$$

e a equação correspondente [(3.9) e (3.10)]

$$\hat{H} u(x) = E u(x) \quad (3.11)$$

tem a forma de uma equação de autovalores, como conhecemos. A constante de separação  $E$  pode agora ser identificada como o autovalor do operador  $\hat{H}$ ; seu valor depende das condições de contorno impostas à (3.11). A solução de (3.11), que é a autofunção correspondente ao autovalor  $E$  do operador  $\hat{H}$ , depende evidentemente de  $E$ ; por isso, para expressar este fato, vamos escrever  $u(x) = u_E(x)$ , para um particular autovalor  $E$ . Assim sendo, tem-se

$$\hat{H} u_E(x) = E u_E(x) \quad (3.12)$$

e a solução (3.3) é da forma:

$$\Psi(x, t) = u_E(x) e^{-iEt/\hbar}. \quad (3.13)$$

A densidade de probabilidade de encontrar a partícula num ponto  $x$  e no instante  $t$ , como energia  $E$ , definida como  $P(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = |u_E(x) e^{-iEt/\hbar}|^2 = |u_E(x)|^2 \cdot \underbrace{|e^{-iEt/\hbar}|^2}_{=1} = |u_E(x)|^2$ , é independente do tempo, uma vez que o termo  $|e^{-iEt/\hbar}|^2 = 1$  para qualquer  $E$  real. Assim, para estados estacionários,

$$P(x, t) \equiv P(x) = |u_E(x)|^2. \quad (3.14)$$

Como (3.2) é uma equação linear, qualquer combinação de soluções da forma (3.13), com valores permitidos de  $E$ , também é uma solução daquela equação. Logo, a solução mais geral de Eq. (3.2) é da forma<sup>2</sup>

$$\Psi(x, t) = \left( \sum_E + \int dE \right) c(E) u_E(x) e^{-iEt/\hbar} \quad (3.15)$$

onde  $c(E)$  é uma função arbitrária dos autovalores, a soma se estende sobre todos os valores discretos de  $E$  e a integral, sobre os valores contínuos dos autovalores. Isto constitui a base do postulado da expansão de funções em mecânica quântica, que voltaremos a falar mais tarde. A seguir discutiremos alguns problemas de autovalores para movimento em uma dimensão.

## 3.2 Estados estacionários em uma dimensão

O fato da equação de Schrödinger independente do tempo (3.9) ser uma equação diferencial linear de segunda ordem em  $x$ , sendo  $V(x)$  finito (independentemente de ser contínuo ou descontínuo), é suficiente conhecermos

---

<sup>2</sup>Estamos admitindo o caso mais geral, onde o espectro de autovalores pode ser, simultaneamente, discreto e contínuo. Então, na notação da equação abaixo,  $\sum_E$  representa uma soma sobre todos os autovalores discretos, enquanto que  $\int dE$  se aplica à parte contínua do espectro. Desta maneira, garantimos que a combinação linear envolve todas as soluções particulares da equação de Schrödinger.

o comportamento da solução  $u_E(x)$  e de sua primeira derivada  $\frac{du_E(x)}{dx}$  em qualquer ponto, o que é feito, integrando-se a equação de Schrödinger correspondente, conhecida a solução em algum outro ponto do espaço  $x$ . De fato, se  $V(x)$  for uma função contínua da variável  $x$ , por exemplo, segue então de (3.9)

$$\frac{d^2 u_E(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] u_E(x) \quad (3.16)$$

que  $u_E(x)$  e todas as suas derivadas serão contínuas.

Por outro lado, se  $V(x)$  tiver alguma descontinuidade finita no ponto  $x_0$ , vê-se de (3.16) que a derivada segunda (e todas as derivadas de ordem mais elevadas) será descontínua naquele ponto. Assim, tudo que precisamos fazer é impor a condição de continuidade tanto para  $u_E(x)$  quanto para  $\frac{du_E(x)}{dx}$  no ponto de descontinuidade do potencial.

Para sabermos o que as condições de continuidades representam fisicamente, vamos analisar as expressões para a densidade de probabilidade e corrente, no caso em questão:

$$P(x) = |u_E(x)|^2$$

e

$$j(x) = \frac{\hbar}{2im} \left( u_E^*(x) \frac{du_E(x)}{dx} - \frac{du_E^*(x)}{dx} u_E(x) \right) \quad (3.17)$$

Da equação da continuidade

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x)}{\partial x} = 0$$

e do fato de que  $P(x, t) = P(x)$  ser independente do tempo, segue que

$$\frac{dj(x)}{dx} = 0 \quad (3.18)$$

ou seja,

$$j(x) = \text{Constante} \quad (3.19)$$

para todo  $x$ , o que equivale, em analogia com a hidrodinâmica, a um escoamento de um *fluido incompressível*. Em particular, no ponto onde haja a descontinuidade (finita) do potencial (aqui considerado como o ponto  $x_0$ ), devemos ter a continuidade da corrente  $j(x_0^-) = j(x_0^+)$ , ou seja, a corrente calculada à esquerda do ponto  $x_0$  ( $x_0^-$ ) deve ser igual àquela do lado direito ( $x_0^+$ ). Uma consequência desta análise é que devemos ter, ambos,  $u(x)$  e  $\frac{du}{dx}$ , contínuos através do ponto  $x_0$ , isto é,

$$u_E(x_0^-) = u_E(x_0^+) \quad (3.20)$$

e

$$\frac{du_E(x_0^-)}{dx} = \frac{du_E(x_0^+)}{dx}. \quad (3.21)$$

que são as condições de contorno para o caso em consideração.

Uma outra situação pode ocorrer, quando o potencial tem uma descontinuidade infinita no ponto  $x_0$ , isto é, o potencial é finito, por exemplo, do lado esquerdo de  $x_0$  e infinito do lado direito deste ponto:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < 0 \\ +\infty, & |x| > 0 \end{cases}$$

Neste caso, é possível determinar as condições de contorno para este problema, levando em conta a passagem do limite do caso finito mais as condições de continuidade descritas acima. Em outras palavras, podemos descrever este movimento, considerando

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < 0 \\ V_0, & |x| > 0 \end{cases}$$

e no final, passando o limite para  $V_0 \rightarrow \infty$ .

Vamos supor que estamos interessados na solução da equação de Schrödinger para  $0 < E < V_0$ :

$$\frac{d^2 u_E(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] u_E(x).$$

Então para a região  $x > 0$ ,  $V(x) = 0$  e a equação se reduz a

$$\frac{d^2 u_E(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} u_E(x),$$

cujas soluções são da forma

$$u_E(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad (x < 0)$$

onde  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ . Para  $x > 0$ , ( $E < V_0$ ) a equação toma a forma

$$\frac{d^2 u_E(x)}{dx^2} = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} u_E(x)$$

Esta equação nos diz que a segunda derivada de  $u$  é uma constante positiva multiplicada pela mesma função. Assim, as soluções são da forma  $e^{\pm \kappa x}$ , sendo a solução mais geral combinação linear das duas funções, isto é

$$u_E(x) = C e^{-\kappa x} + D e^{\kappa x}, \quad (x > 0)$$

com  $\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$ . A condição para que as soluções sejam fisicamente aceitáveis, isto é, sejam funções quadraticamente integráveis ( $u(\pm\infty) = 0$ ), impõe  $D = 0$ . Além disso, como  $u(0^-) = u(0^+)$  (continuidade de  $u$ ), implica que  $B = C$ , enquanto que  $\frac{du(0^-)}{dx} = \frac{du(0^+)}{dx}$  assegura que  $kA = -\kappa C$ . No

limite  $V_0 \rightarrow \infty$ ,  $\kappa \rightarrow \infty$  e, para que as soluções na região  $x < 0$  mantenham-se finitas, é necessário que  $C \rightarrow 0$  naquele limite. Da relação  $B = C$ , resulta que  $B = 0$ . A constante  $A$  não fica determinada por esta relação, mas da condição de normalização. Assim, substituindo os valores das constantes para as soluções acima, encontramos as seguintes relações para o caso que analisamos:

$$\begin{aligned} u_E(x_0) &= 0 \\ \frac{du_E(x_0)}{dx} &= \text{indeterminada} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Além disso, como  $C$  e  $D$  são nulos, a solução na região onde  $V \rightarrow \infty$ , as soluções são  $u(x) = 0$ , para todo  $x > 0$ .

A seguir, estudaremos alguns problemas em uma dimensão.

### 3.3 Estados estacionários de uma partícula numa caixa: o poço quadrado infinito

Nesta seção discutiremos o problema de autovalores de uma partícula sujeita a um potencial do tipo

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < a \\ +\infty, & |x| > a \end{cases} \quad (3.23)$$

A escolha deste potencial corresponde a restringir a partícula numa região correspondente ao intervalo  $[-a, a]$  (v. figura). Isto implica que a equação de autovalores deve satisfazer as condições de contorno, de acordo com (3.22),

$$u(a) = u(-a) = 0 \quad (3.24)$$

A solução da equação de Schrödinger na região onde  $V \rightarrow \infty$ , isto é para todo  $|x| > a$  é trivial

$$u(x) = 0, \quad |x| > 0$$

de acordo com a discussão anterior. Isto significa que nunca encontraremos a partícula nessa região.

Vejamos a solução na região  $|x| < a$ . Neste caso,  $V(x) = 0$  e a equação  $\hat{H}u = Eu$  pode ser reescrita como

$$\frac{d^2 u_E(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} u_E(x) \quad (3.25)$$

Como já sabemos, a solução de equações de autovalores depende dos valores de  $E$ . Vamos considerar soluções para valores  $E < 0$ , isto é  $E = -|E|$ . A Eq.(3.25) toma a forma

$$\frac{d^2 u_E(x)}{dx^2} = \frac{2m|E|}{\hbar^2} u_E(x)$$

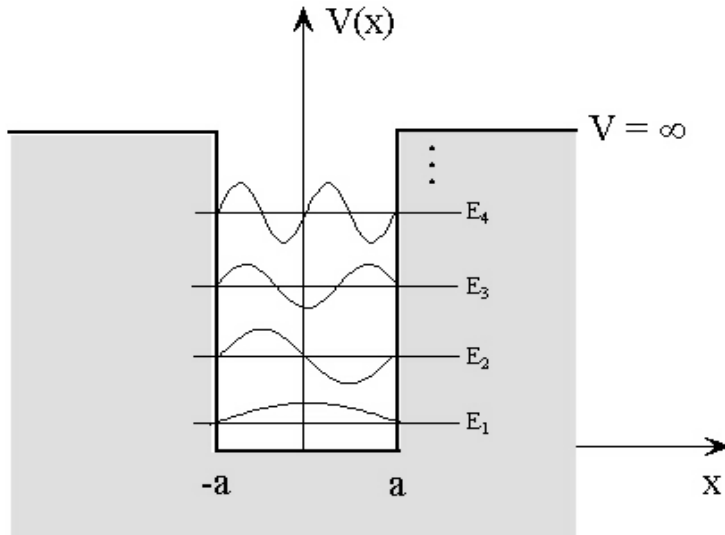


FIGURE 3.1. Esquema de um poço de potencial e dos três primeiros estados. Observe o estado fundamental, que é (sempre) um estado par.

ou

$$\frac{d^2 u_E(x)}{dx^2} = \kappa^2 u_E(x) \tag{3.26}$$

onde  $\kappa = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$ . A solução mais geral de (3.26) é do tipo

$$u_E(x) = A e^{\kappa x} + B e^{-\kappa x}$$

Como podemos ver facilmente, esta solução não satisfaz a condição de que  $u(\pm a) = 0$ , não podendo ser considerada como solução física do problema. Isto é, não existem soluções para este problema com energias negativas. Isto faz parte de uma restrição mais geral (que trataremos mais tarde) de que não existem soluções para valores da energia menores do que o menor valor do potencial.

Vamos investigar as soluções com  $E > 0$ . Neste caso temos

$$\frac{d^2 u_E(x)}{dx^2} = -k^2 u_E(x)$$

onde

$$k = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \tag{3.27}$$

. As soluções desta equação, que satisfazem às condições de contorno (3.24) são

$$u_E^{(-)}(x) = A \operatorname{sen} kx \quad (3.28)$$

$$u_E^{(+)}(x) = B \cos kx \quad (3.29)$$

onde os índices  $(\pm)$  referem-se às propriedades par/ímpar da função pela reflexão  $x \rightarrow -x$  em torno da origem. Esta identificação será útil para uma análise posterior. Usando as condições de contorno (3.24)  $u_E(a) = 0$  resulta

$$ka = n' \frac{\pi}{2} \text{ onde } n' = 2, 4, 6, \dots, \text{ par}$$

ou

$$k_{2n} a = 2n \left( \frac{\pi}{2} \right) \text{ onde } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.30)$$

Logo

$$u_E^{(-)}(x) = A \operatorname{sen} k_{2n} x \quad (3.31)$$

Fazendo o mesmo para (3.29), isto é  $u_E^{(+)}(a) = 0$ , resulta

$$ka = n'' \frac{\pi}{2} \text{ onde } n'' = 1, 3, 5, \dots, \text{ ímpar}$$

ou

$$k_{2n+1} a = (2n+1) \left( \frac{\pi}{2} \right) \text{ onde } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.32)$$

e disso

$$u_E^{(-)}(x) = A \cos k_{2n+1} x$$

Nessas equações  $A$  e  $B$  são constantes de normalização. Elas podem ser obtidas fazendo-se:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |u(x)|^2 dx = 1$$

ou

$$\underbrace{\int_{-\infty}^{-a} |u(x)|^2 dx}_{=0} + \int_{-a}^{+a} |u(x)|^2 dx + \underbrace{\int_{+a}^{+\infty} |u(x)|^2 dx}_{=0} = 1$$

As integrais de  $(-\infty, -a)$  e  $(a, \infty)$  são nulas, uma vez que  $u(x)$  é nula nessa região. Resta então

$$\int_{-a}^{+a} |u^{(+)}(x)|^2 dx = 1$$

$$\int_{-a}^{+a} |u^{(-)}(x)|^2 dx = 1$$

que nos fornece  $A = B = \sqrt{\frac{1}{a}}$ . Combinando as equações (3.30) e (3.32)

$$\frac{k_{2n}}{2n} = \frac{\pi}{2a}$$

$$\frac{k_{2n+1}}{2n+1} = \frac{\pi}{2a}$$

resulta

$$\frac{k_{2n}}{2n} = \frac{k_{2n+1}}{2n+1} = \frac{\pi}{2a} \quad (3.33)$$

Esta equação é uma fórmula de recorrência válida para todos os índices; dessa maneira obtemos

$$\frac{k_n}{n} = \frac{\pi}{2a}$$

ou

$$k_n = \frac{n\pi}{2a} \quad \text{onde } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.34)$$

De (3.27) e (3.34) obtem-se

$$k_n^2 = \frac{n^2\pi^2}{4a^2} = \frac{2mE_n}{\hbar^2}$$

Logo

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.35)$$

sendo  $E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$  a energia do estado fundamental.

A equação acima nos dá os valores permitidos das energias para uma partícula numa caixa; as autofunções correspondentes a esses autovalores são, como calculamos:

$$u_n^{(+)}(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{2a}\right)x, \quad (n = \text{inteiro ímpar}) \quad (3.36)$$

e

$$u_n^{(-)}(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \text{sen}\left(\frac{n\pi}{2a}\right)x, \quad (n = \text{inteiro par}) \quad (3.37)$$

sendo  $u_1^{(+)}(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \cos\left(\frac{\pi}{2a}\right)x$  a função de onda correspondente à autoenergia  $E_1$  do estado fundamental. No gráfico estão representadas as três primeiras autofunções.

**Remark 5** *É importante observar que as energias possíveis para uma partícula numa caixa constituem um conjunto discreto de níveis; isto não é um privilégio deste problema em particular. De fato, como veremos em outros casos, esta é uma característica de sistemas em que a partícula está confinada a uma região limitada do espaço. Embora a mecânica clássica ofereça soluções oscilatórias para o caso limitado (e.g. oscilador harmônico), as energias ali calculadas podem ter qualquer valor do contínuo, ao contrário do que se verifica no caso da mecânica quântica.*

**Remark 6** *Outro fato importante de se mencionar refere-se aos tipos de soluções encontradas, pares ou ímpares. Isto é uma propriedade geral das soluções da equação de Schrödinger para os casos do potencial ser uma função par das coordenadas, isto é  $V(x) = V(-x)$ , como era o caso do problema analisado anteriormente. Se o potencial possui esta propriedade, então a equação de Schrödinger*

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_E(x)}{dx^2} + V(x) u_E(x) = E u_E(x) \quad (3.38)$$

transforma-se em

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_E(-x)}{dx^2} + V(x) u_E(-x) = E u_E(-x) \quad (3.39)$$

quando fazemos  $x \rightarrow -x$ , usando  $V(-x) = V(x)$ . Vê-se que as funções  $u_E(-x)$  satisfazem a mesma equação de  $u_E(x)$  com os mesmos autovalores. Dizemos então que  $u_E(x)$  e  $u_E(-x)$  são degeneradas com o autovalor  $E$ . A combinação linear dessas duas classes também é uma solução da equação de Schrödinger com o mesmo autovalor. Em particular  $u^{(+)} = u(x) + u(-x)$  e  $u^{(-)} = u(x) - u(-x)$  são soluções dessa equação, como pode ser visto facilmente, somando-se e subtraindo-se (3.38) e (3.39), isto é

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 [u_E(x) + u_E(-x)]}{dx^2} + V(x) [u_E(x) + u_E(-x)] \\ &= E [u_E(x) + u_E(-x)] \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 [u_E(x) - u_E(-x)]}{dx^2} + V(x) [u_E(x) - u_E(-x)] \\ &= E [u_E(x) - u_E(-x)] \end{aligned}$$

ou, usando a notação  $u^{(\pm)}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u^{(\pm)}(x)}{dx^2} + V(x) u^{(\pm)}(x) = E u^{(\pm)}(x)$$

Da definição de  $u^{(\pm)}(x) = u(x) \pm u(-x)$  vê que, quando fazemos  $x \rightarrow -x$

$$u^{(+)}(x) = u(x) + u(-x) \rightarrow u^{(+)}(-x) = u(-x) + u(x) = u^{(+)}(x)$$

a função não muda de sinal, isto é  $u^{(+)}(-x) = u^{(+)}(x)$  e, portanto, dizemos que  $u^{(+)}$  é uma função par. Por outro lado,

$$u^{(-)}(x) = u(x) - u(-x) \rightarrow u^{(-)}(-x) = u(-x) - u(x) = -u^{(-)}(x)$$

e, portanto, se comporta como uma função ímpar. Isto explica a divisão das soluções da equação de Schrödinger em classes de funções pares e ímpares, quando o potencial é uma função par da coordenada:  $V(x) = V(-x)$ .

**Remark 7** Se colecionarmos as energias em ordem crescente de seus valores, isto é

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots$$

as autofunções correspondentes são alternadamente pares e ímpares, sendo par  $[u_1^{(+)}(x)$ , no caso analisado] a função correspondente ao menor autovalor ( $E_1$ ), que é o estado fundamental do sistema analisado. Isto também não é uma privilégio do problema em questão. De fato, como mostramos anteriormente, as soluções divididas em classes de paridade definida (isto é, pares ou ímpares) é uma característica devida unicamente à simetria do potencial: se  $V(x) = V(-x)$ , então as soluções da equação de Schrödinger são do tipo de paridade definida, com a função de onda do estado fundamental sendo sempre par. A partir daí, existe uma alternância par/ímpar, conforme mostramos para o caso particular analisado.

**Remark 8** Como podemos observar, a energia mais baixa (energia do estado fundamental) não é nula. Ao contrário, ela vale  $E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m a^2}$ . Este fato está intimamente relacionado com o princípio de incerteza de Heisenberg, como podemos ver facilmente. Como o potencial analisado restringe o movimento da partícula a uma região de comprimento  $2a$ , isso acarreta uma incerteza no momento  $\Delta p \approx \frac{\hbar}{2a}$ , invalidando assim qualquer possibilidade de que a partícula possa estar em repouso, para a finito, uma vez que tal fato implicaria se conhecer o momento com precisão infinita, isto é,  $\Delta p = 0$ . Portanto, como resultado dessa análise a energia do estado fundamental deve ser mesmo diferente de zero, como realmente calculamos.

## 3.4 Outros potenciais unidimensionais

Nesta seção, estudaremos outros problemas simples, envolvendo potenciais unidimensionais que serão úteis para ampliarmos nossos conhecimentos sobre os conceitos quânticos. Sempre que possível, faremos comparações entre as previsões clássicas e quânticas das situações analisadas.

### 3.4.1 O potencial degrau

Vamos considerar o movimento de uma partícula sujeita a um potencial mostrado na figura. Desta maneira temos:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0 & x > 0 \end{cases} \quad (3.40)$$

Suponha inicialmente, que uma partícula de massa  $m$  e energia total  $E$  se encontre na região  $x < 0$ , movendo-se da esquerda para a direita. Classicamente, esta partícula mover-se-á livremente nesta região até alcançar

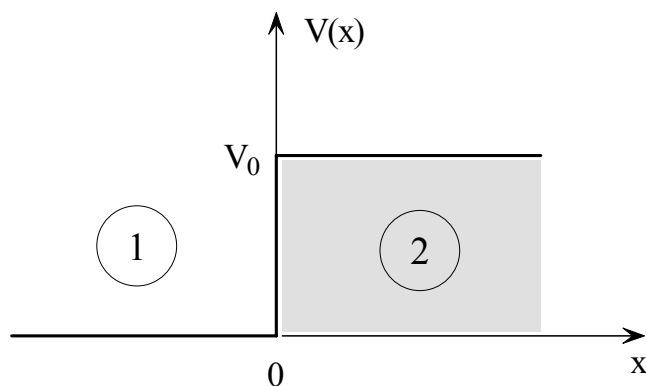


FIGURE 3.2.

o ponto  $x = 0$ , onde sofrerá a ação<sup>3</sup> de uma força no sentido contrário ao seu movimento. O movimento posterior desta partícula, como sabemos da mecânica clássica, dependerá da relação entre  $E$  e  $V_0$ . Admitiremos então duas situações:  $E > V_0$  e  $E < V_0$ .

- $E > V_0$

Classicamente, uma partícula movendo-se nestas condições sofrerá apenas uma redução em sua energia cinética (correspondendo a uma redução no momento ou velocidade) ao passar da região (1) para a região (2). De fato, como a energia total é constante (sistema conservativo) e igual a

$$E = K + V(x)$$

na região (1), onde  $V(x) = 0$ , terá uma energia cinética  $K_1 = E - 0 = E$  ou o momento  $p_1 = \sqrt{2mE}$ ; na região (2), onde  $V(x) = V_0$ ,  $K_2 = E - V_0$ , correspondendo a um momento  $p_2 = \sqrt{2m(E - V_0)}$ . Uma vez que  $E > E - V_0$ , podemos afirmar que  $p_1 > p_2$  (ou  $K_1 > K_2$ ), ou seja, podemos encontrar a partícula na região (2) ( $x > 0$ ), mas com velocidade menor do que a da região (1). Concluindo esta análise clássica, podemos dizer que a partícula transpõe a barreira de potencial, isto é, é *transmitida* para a região (2), embora sofra uma redução em sua velocidade (ou momento) devido à ação de uma força nas proximidades do ponto  $x = 0$ . Mas, o

---

<sup>3</sup>Como sabemos da mecânica clássica, quando tratamos de sistemas conservativos, como os casos aqui analisados, a força sobre uma partícula pode ser obtida a partir da energia potencial, através da expressão  $\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r})$  ou, para o caso em uma dimensão,  $F = -\frac{dV(x)}{dx}$ . Isto significa que, se o potencial for constante numa região, a força que atua sobre a partícula naquela região é nula. No nosso caso específico, a partícula experimentará uma força no sentido negativo do eixo dos  $x$  ao se aproximar do ponto  $x = 0$ , onde a energia potencial sofre uma variação positiva.

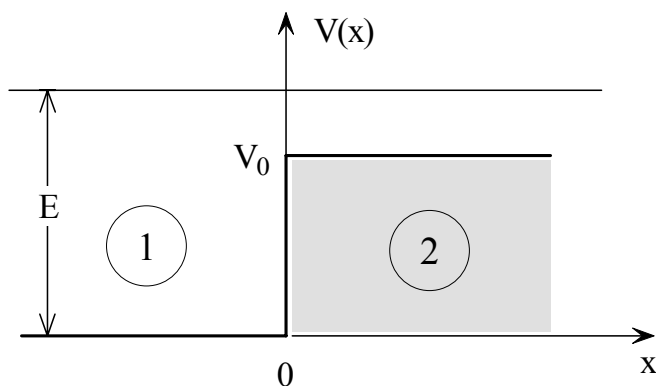


FIGURE 3.3.

importante aqui é que a partícula **nunca** é refletida de volta para a região (1).

Quanticamente, o movimento da partícula é descrito pela função de onda  $\Psi(x, t) = u(x) e^{-iEt/\hbar}$  (lembre-se que  $V(x)$  é independente do tempo), onde  $u(x)$  é a solução da equação de autovalores da energia

$$\left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x) \right) u_E(x) = E u_E(x) \quad (3.41)$$

onde  $V(x)$  é dado por (3.40). Assim sendo, temos

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + V_0 u(x) &= E u(x), & x > 0 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} &= E u(x), & x < 0 \end{aligned}$$

ou

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} u(x) = 0, \quad x < 0 \text{ (região 1)}$$

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} u(x) = 0, \quad x > 0 \text{ (região 2)}$$

Fazendo-se as substituições

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2}}$$

podemos reescrever as equações diferenciais como

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + k_1^2 u(x) = 0, \quad x < 0 \text{ (região 1)}$$

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + k_2^2 u(x) = 0, \quad x > 0 \text{ (região 2)}$$

As soluções gerais destas equações, como já sabemos, são

$$u_1(x) = A e^{ik_1x} + B e^{-ik_1x} \quad (3.42)$$

$$u_2(x) = C e^{ik_2x} + D e^{-ik_2x} \quad (3.43)$$

que são ondas de de Broglie, correspondendo aos momento  $p_1 = \hbar k_1$  e  $p_2 = \hbar k_2$  do problema clássico ( $u_1$  e  $u_2$  referem-se às regiões (1) e (2), respectivamente). Os termos do tipo  $e^{ikx}$  correspondem a um onda viajando no sentido positivo do eixo- $x$  (da esquerda para a direita, no nosso caso) e  $e^{-ikx}$ , no sentido negativo. As soluções (3.42) e (3.43) correspondem então a uma combinação de ondas viajando em ambos os sentidos. Na região (1), o comprimento de onda de de Broglie é  $\lambda_1 = \frac{h}{p_1}$  e na região (2),  $\lambda_2 = \frac{h}{p_2}$ . Como  $p_1 > p_2$ , segue que  $\lambda_1 < \lambda_2$ . A mudança abrupta do comprimento de onda em  $x = 0$  é responsável pelo aparecimento do fenômeno de reflexão da partícula pela barreira de potencial, fenômeno este que não seria esperado classicamente. De fato, a probabilidade de a partícula ser refletida através da barreira no caso em que  $E > V_0$ , classicamente é nula. Em mecânica quântica porém não podemos descartar a possibilidade de reflexão, devido às características ondulatórias da partícula.<sup>4</sup>

Considerando-se que a partícula se move no sentido positivo do eixo- $x$  (da esquerda para a direita) não há razão para considerarmos ondas refletidas na região  $x > 0$ ; logo, devemos fazer  $D = 0$  em (3.43). Assim procedendo, temos

$$\begin{aligned} u_1(x) &= A e^{ik_1x} + B e^{-ik_1x} & x < 0 \\ u_2(x) &= C e^{ik_2x} & x > 0 \end{aligned} \quad (3.44)$$

As constantes  $A, B$  e  $C$  podem ser relacionadas pelas condições de continuidade que  $u$  e  $u' = \frac{du}{dx}$  devem satisfazer em  $x = 0$  (veja seção anterior). Dessas condições obtêm-se

$$\begin{aligned} u_1(0) &= u_2(0) \rightarrow A + B = C \\ u_1'(0) &= u_2'(0) \rightarrow k_1(A - B) = k_2 C \end{aligned} \quad (3.45)$$

Dessas equações, encontramos

$$k_1(A - B) = k_2(A + B)$$

---

<sup>4</sup>A situação quântica é muito parecida com o caso de uma onda que se propaga numa corda, cuja densidade muda abruptamente num ponto  $x_0$ . Como sabemos da teoria de ondas mecânicas, a velocidade de uma onda numa corda de densidade de massa  $\mu$  sujeita a uma tensão  $T$  é dada por  $v = \sqrt{\frac{T}{\mu}}$ . Se a corda à direita de  $x_0$ , é mais densa que a da esquerda, então a velocidade da onda no lado esquerdo, isto é,  $v_1$  é maior do que  $v_2$  e a onda sofre uma reflexão ao passar pela junção das duas partes da corda, da mesma maneira como ocorre com a partícula ao passar pela junção do potencial.

ou

$$(k_1 + k_2)B = (k_1 - k_2)A.$$

Logo,

$$B = \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right) A. \quad (3.46)$$

Da mesma forma

$$C = \left( \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \right) A \quad (3.47)$$

A função de onda resultante é

$$u_1(x) = A e^{ik_1 x} + \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right) A e^{-ik_1 x} \quad (3.48)$$

$$u_2(x) = \left( \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \right) A e^{ik_2 x} \quad (3.49)$$

Como podemos notar, nenhuma condição restritiva foi imposta aos valores de  $k$  e, assim, a energia da partícula pode ter qualquer valor a partir de  $V_0$  ( $E > V_0$ ). A constante  $A$  pode ser determinada pela condição de normalização.<sup>5</sup> Agora fica clara que não poderíamos ter encontrado uma função de onda que satisfizesse simultaneamente as condições de normalização e continuidade (de  $u$  e  $u'$ ) se o coeficiente da onda refletida na região (1) fosse tomado como *zero*, pois teríamos que satisfazer três condições com duas constantes arbitrárias apenas.

A probabilidade de reflexão ou transmissão do elétron através da barreira pode ser obtida, calculando-se os fluxos de probabilidade (Parte II destas notas), isto é:

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2im} \left[ \Psi^*(x, t) \frac{d\Psi(x, t)}{dx} - \frac{d\Psi^*(x, t)}{dx} \Psi(x, t) \right]$$

Como  $\Psi(x, t) = u(x) e^{-iEt/\hbar}$ , logo  $j(x, t) = j(x)$ , independente do tempo, facilmente verificado. Mas, pela equação da continuidade vê-se também que  $j(x, t)$  é independente de  $x$  [v. Eq.(3.19)].

---

<sup>5</sup>A condição de normalização neste caso é

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^0 |u_1(x)|^2 dx + \int_0^{+\infty} |u_2(x)|^2 dx = 1.$$

Como existem alguns problemas com o cálculo desta integral, que ainda não discutimos, deixaremos este cálculo para mais adiante.

Vamos calcular o fluxo  $j(x) = j_1(x)$  correspondente à região  $x < 0$ . Neste caso, temos:

$$\begin{aligned} j_1(x) = & \frac{\hbar}{2im} \left\{ \left[ A^* e^{-ik_1x} + \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right) A^* e^{ik_1x} \right] \right. \\ & \times \frac{d}{dx} \left[ A e^{ik_1x} + \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right) A e^{-ik_1x} \right] \\ & - \frac{d}{dx} \left[ A^* e^{-ik_1x} + \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right) A^* e^{ik_1x} \right] \\ & \left. \times \left[ A e^{ik_1x} + \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right) A e^{-ik_1x} \right] \right\} \end{aligned}$$

Fazendo as derivadas e reagrupando os termos, obtemos

$$j_1(x) = j_1 = \frac{\hbar k_1}{m} \left[ |A|^2 - \left( \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right) |A|^2 \right] \quad (3.50)$$

Como  $k_1$  e  $k_2$  são ambos positivos ( $k_1 > k_2$ ), conclui-se desta equação que  $j_1 > 0$ , o que significa que existe um fluxo na região (1) no sentido positivo do eixo- $x$  (da esquerda para a direita, no nosso caso). Usando a expressão para  $B$  da Eq. (3.130), podemos reescrever  $j_1$

$$j_1 = \frac{\hbar k_1}{m} (|A|^2 - |B|^2). \quad (3.51)$$

Se  $B$  fosse nulo, isto é, se  $k_1 = k_2$  (ou  $\lambda_1 = \lambda_2$ ) o fluxo  $j_1$  corresponderia à corrente de probabilidade associada apenas à partícula incidente. A Eq. (3.51) nos diz então que o fluxo  $j_1$  é resultante de um fluxo incidente menos um fluxo de reflexão, isto é,

$$j_1 = j_{1,I} - j_{1,R}$$

onde

$$\begin{aligned} j_{1,I} &= \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2 \\ j_{1,R} &= \frac{\hbar k_1}{m} |B|^2 \end{aligned} \quad (3.52)$$

A probabilidade de reflexão, que denotaremos por  $R$ , será então a razão entre esses dois fluxos, isto é,

$$R = \frac{j_{1,R}}{j_{1,I}} = \frac{\frac{\hbar k_1}{m} |B|^2}{\frac{\hbar k_1}{m} |A|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2}$$

ou, em termos dos  $k$ 's,

$$R = \left| \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right|^2 \quad (3.53)$$

Da mesma forma como fizemos para a região (1), podemos encontrar o fluxo na região (2). Pode-se mostrar que

$$j_2 = \frac{\hbar k_2}{m} |C|^2 = \frac{\hbar k_2}{m} \left| \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \right|^2 |A|^2 \quad (3.54)$$

A probabilidade de transmissão,  $T$ , isto é, a probabilidade do elétron passar para a região (2) é dada por

$$T = \frac{\frac{\hbar k_2}{m} |C|^2}{\frac{\hbar k_1}{m} |A|^2} = \frac{k_2}{k_1} \left| \frac{C}{A} \right|^2 = \frac{k_2}{k_1} \left| \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \right|^2$$

onde usamos a expressão para  $C$  [Eq. (3.47)]. Então

$$T = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \quad (3.55)$$

uma vez que  $k_1, k_2 > 0$ .

Como o fluxo para o caso analisado, não depende da coordenada  $x$ , então podemos concluir que os fluxos  $j_1$  e  $j_2$ , calculados à esquerda e à direita da origem, respectivamente, são iguais. Logo,

$$\frac{\hbar k_1}{m} (|A|^2 - |B|^2) = \frac{\hbar k_2}{m} \left| \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \right|^2 |A|^2$$

que, dividindo ambos os membros por  $\frac{\hbar k_1}{m} |A|^2$  nos dá

$$1 - \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \frac{k_2}{k_1} \left| \frac{C}{A} \right|^2$$

ou, usando as expressões para  $R$  e  $T$ , encontra-se

$$R + T = 1. \quad (3.56)$$

Agora, como  $R$  e  $T$  são medidas de probabilidades para reflexão e transmissão, respectivamente, a Eq. (3.56) apenas confirma esta interpretação, mostrando que a soma das probabilidades de uma partícula ser refletida e transmitida por uma barreira de potencial é igual a um. Note que a reflexão e transmissão através da barreira são as duas únicas possibilidades para o movimento da partícula.

Na figura acima, representamos o gráfico das probabilidades de reflexão [Eq. (3.53)] e transmissão [Eq. (3.55)] para uma partícula através de uma barreira de potencial  $V_0 = 50$ . Observe que para  $E = V_0$  (no caso do gráfico

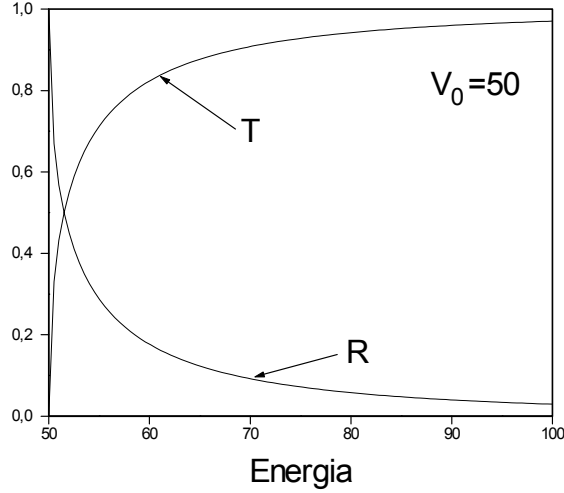


FIGURE 3.4. Gráfico das probabilidades de reflexão ( $R$ ) e transmissão ( $T$ ) de um elétron, em função da energia  $E$ , numa barreira de potencial com  $V_0 = 50$ .

$E = 50$ ),  $T = 0$ , o que significa que para esta energia a partícula é totalmente refletida ( $R = 1$ ). Isto está relacionado com o caso ( $E < 0$ ) que estudaremos mais tarde nesta seção. À medida que a energia da partícula cresce indefinidamente,  $T \rightarrow 1$ , o que significa que para energias muito maiores do que  $V_0$ , a probabilidade de reflexão  $R \rightarrow 0$  (a partícula é totalmente transmitida). Neste caso ( $E \rightarrow \infty$ ), o princípio da correspondência de Bohr nos garante que as previsões da mecânica quântica reproduzem aquelas da mecânica clássica. De fato, como vimos anteriormente, a mecânica clássica prediz, para este movimento, que a partícula é totalmente transmitida através da barreira, concordando assim com as previsões da mecânica quântica no caso  $E \rightarrow \infty$ .

- $E < V_0$

Neste caso, a região (2) é uma região proibida classicamente. Isto significa que a partícula jamais será encontrada nessa região (segundo as previsões clássicas). O motivo é simples: na região (2), como  $V(x) > E$ , segue da conservação da energia que

$$K = E - V(x) < 0$$

o que nos daria para a velocidade da partícula um valor imaginário. De fato, como  $E < V_0$ ,  $K_2 = E - V_0 = -|V_0 - E|$  a velocidade da partícula na região (2) seria  $v_2 = \sqrt{\frac{-2(V_0 - E)}{m}}$  o que nos dá  $v_2 = i\sqrt{\frac{2(V_0 - E)}{m}}$ , já

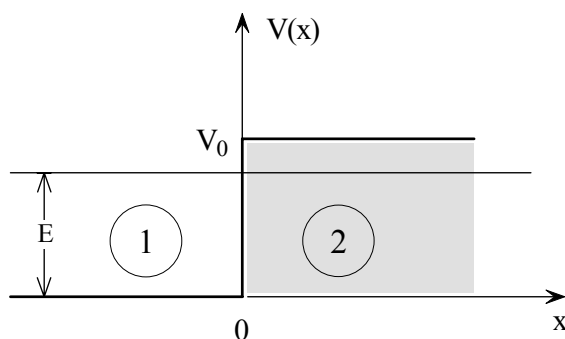
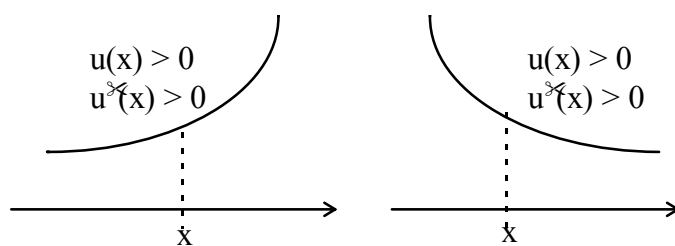


FIGURE 3.5.

FIGURE 3.6. Formas da função de onda numa região onde  $u(x) > 0$  e  $u''(x) > 0$ . Os dois casos correspondem a  $K < 0$ .

que  $V_0 - E > 0$  para este caso. Em mecânica clássica isto é inadmissível, uma vez que a velocidade (ou o momento) é uma grandeza observável (que pode ser medida) e, então, deve ser real. Como solução deste problema classicamente, temos que a partícula incidente da esquerda para a direita na região (1) será refletida pela barreira. Dizemos então que a probabilidade da partícula ser transmitida para a região (2) é, classicamente, nula.

A resposta quântica para este problema, está, como já sabemos, na solução da equação de Schrödinger correspondente. Entretanto, podemos fazer algumas previsões antes disso. Em primeiro lugar, lembramos que a conservação de energia, em mecânica quântica, é representada pela equação de autovalores. Assim sendo, o correspondente quântico da energia cinética é dado por

$$K \equiv E - V = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{u(x) dx^2}$$

e pode perfeitamente ser negativo, bastando para isto que  $\frac{d^2 u(x)}{dx^2}$  tenha o mesmo sinal que a função  $u(x)$ . Então, se  $u(x)$  é positiva em alguma região, a função de onda tem uma das formas mostradas na figura abaixo.

Para ambas as figuras, as funções são soluções para  $E < V$  ou  $T < 0$ . Se uma dessas formas (ou ambas) é solução da equação de Schrödinger para o caso em questão, só poderemos afirmar após analisá-lo.

As equações de Schrödinger para o problema em questão são as mesmas que já resolvemos anteriormente, exceto pela substituição de  $k_2 \rightarrow i\kappa$ , isto é

$$\begin{aligned} k_2 &= \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} = \sqrt{-\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} = i\kappa \\ \kappa &= \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \end{aligned} \quad (3.57)$$

uma vez que  $V_0 > E$ . Logo, as soluções correspondentes são:

$$u_1(x) = A e^{ik_1x} + B e^{-ik_1x}$$

$$u_2(x) = C e^{ik_2x} + D e^{-ik_2x}$$

ou, fazendo a substituição de  $k_2$ , obtem-se

$$u_2(x) = C e^{-\kappa x} + D e^{\kappa x}$$

Como na região (2)  $V(x) > E$ , para qualquer  $x \in [0, \infty)$ , devemos desprezar as soluções do tipo (a) da figura (que é da forma  $D e^{\kappa x}$ ), uma vez que  $u_2$  divergiria para  $x \rightarrow \infty$ . Devemos fazer  $D = 0$ . Logo,

$$u_1(x) = A e^{ik_1x} + B e^{-ik_1x} \quad (3.58)$$

$$u_2(x) = C e^{-\kappa x} \quad (3.59)$$

Vemos da Eq.(3.59) que a função de onda não se anula completamente na região (2), que é classicamente proibida. Por outro lado, tal solução não representa uma onda oscilante se propagando, como no caso  $E > V_0$ ; ela é uma função que decresce exponencialmente com uma constante  $\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$ , conhecida como função evanescente. O valor de  $x$  para o qual a função decai  $\frac{1}{e}$  do seu valor inicial, que representa a penetração dessa função na região classicamente proibida, vale  $\frac{1}{\kappa}$ . Para valores de  $x$  maiores que esse, o valor da função é desprezível e podemos considerá-lo nulo, para muitos propósitos.

Embora exista uma probabilidade finita de se encontrar a partícula na região classicamente proibida, não existe uma penetração permanente da função de onda naquela região. Como resultado disto, toda partícula incidente deve finalmente ser refletida. De fato, podemos mostrar esta situação,

calculando-se a probabilidade  $R$  e  $T$ . As equações (3.58) e (3.59) devem satisfazer as condições de continuidade para  $u$  e  $u'$  no ponto onde o potencial é descontínuo,  $x = 0$ . Destas condições, obtém-se

$$u_1(0) = u_2(x) \rightarrow A + B = C$$

$$u'_1(0) = u'_2(x) \rightarrow k_1(A - B) = i\kappa C$$

Como antes ( $k_2 \rightarrow i\kappa$ )

$$\frac{B}{A} = \left( \frac{k_1 - i\kappa}{k_1 + i\kappa} \right) \quad (3.60)$$

$$\frac{C}{A} = \left( \frac{2k_1}{k_1 + i\kappa} \right) \quad (3.61)$$

É conveniente representar  $B$  e  $C$  na forma polar. Para isto, lembramos que se  $z = a \pm ib = \rho e^{\pm i\alpha}$ , onde  $\rho = \sqrt{a^2 + b^2}$  e  $\alpha = \tan^{-1}(\frac{b}{a})$ . Então podemos escrever  $B = \frac{\rho e^{-i\alpha}}{\rho e^{i\alpha}} A$  e

$$\frac{B}{A} = e^{-2i\alpha} \quad (3.62)$$

$$\frac{C}{A} = (1 + e^{-2i\alpha}) \quad (3.63)$$

onde

$$\alpha = \tan^{-1} \left( \frac{V_0 - E}{E} \right)^{1/2} \quad (3.64)$$

Substituindo estas expressões em  $u_1$  e  $u_2$  teremos:

$$\begin{aligned} u_1(x) &= Ae^{ik_1x} + Ae^{-2i\alpha} e^{-ik_1x} \\ &= Ae^{-i\alpha} (e^{ik_1x} e^{i\alpha} + e^{-ik_1x} e^{-i\alpha}) \\ &= Ae^{-i\alpha} \left[ e^{i(k_1x + \alpha)} + e^{-i(k_1x + \alpha)} \right] \end{aligned}$$

ou, usando a definição  $\cos x = \frac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix})$ , encontra-se

$$u_1(x) = 2A e^{-i\alpha} \cos(k_1x + \alpha), \quad x < 0 \quad (3.65)$$

e

$$u_2(x) = 2A e^{-i\alpha} \cos \alpha e^{-\kappa x}, \quad x > 0 \quad (3.66)$$

e, da mesma forma que no caso anterior, a partícula pode ter qualquer energia (espectro contínuo) para valores de  $E$  no intervalo  $[0, V_0]$ .

Agora podemos calcular a probabilidade de reflexão, usando  $R = \left| \frac{B}{A} \right|^2$ , usando a expressão (??) para  $B$ , isto é

$$R = \left| \frac{Ae^{-2i\alpha}}{A} \right|^2 = |e^{-2i\alpha}|^2 = 1$$

como havíamos previsto anteriormente.

Este resultado nos leva aparentemente a um paradoxo, um vez que mostramos que existe uma probabilidade da partícula estar na região (2) ( $x > 0$ ) e, ao mesmo tempo, calcularmos a probabilidade de reflexão encontrando  $R = 1$ , isto é, ela sempre é refletida para a região (1). Para analisarmos melhor esta questão, vamos calcular o fluxo de corrente  $j_1(x)$ , na região (1), usando a função (3.65). Como  $u_1$  é uma função real de  $x$ , a densidade de corrente é

$$j_1(x) = \frac{\hbar}{2im} \left( u_1^* \frac{du_1}{dx} - \frac{du_1^*}{dx} u_1 \right) = 0$$

uma vez que  $u_1 = u_1^*$  (função real) e os dois termos serão exatamente iguais, anulando assim o valor da corrente.<sup>6</sup>

Por outro lado, como estamos tratando de estados estacionários,  $\frac{dj}{dx} = 0$ , o que implica  $j = \text{constante}$ <sup>7</sup>, ou seja,  $j_1 = j_2$ . Mas, como vimos que  $j_1 = 0$ , isto garante que  $j_2 = 0$  também. Combinado com o resultado da Eq.(3.62), que nos fornece  $|B|^2 = |A|^2$ , isto nos assegura que o fluxo incidente (da esquerda para a direita) é exatamente igual ao fluxo refletido (da direita para a esquerda) na região (1), cancelando-se, então, mutuamente. Isto explica porque  $R = 1$ , e, conseqüentemente, o resultado de que a partícula nas condições analisadas é refletida pela barreira (de largura infinita) de potencial, mas não esquecendo que existe uma pequena probabilidade da partícula penetrar na região não clássica, permanecendo por um tempo, que é sempre menor do que o necessário para se realizar uma medida que determine a partícula naquela região. Embora os resultados clássicos e quânticos concordem com relação às medidas efetuadas, eles diferem conceitualmente quanto a penetração da partícula numa região inacessível, sob o ponto de vista clássico.

Uma outra maneira de entendermos a questão de encontrarmos, ou não, a partícula na região classicamente proibida, a partir dos resultados de medições, está ligado à relação de incerteza *posição*  $\times$  *momento*. De fato, como sabemos, existe um limite na precisão das medidas, dadas pela relação de incerteza de Heisenberg,  $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ . Então, para observarmos a partícula na região não clássica, sabendo que ela deve estar localizada a

---

<sup>6</sup>Este resultado se aplica a todos os casos em que a função de onda é uma função real de  $x$ .

<sup>7</sup>Veja discussão anterior sobre este caso.

uma distância  $\Delta x \approx \frac{1}{\kappa}$  (do ponto  $x = 0$ ), a incerteza no momento daí decorrente é<sup>8</sup>  $\Delta p \geq \sqrt{2m(V_0 - E)}$ . Assim, o simples ato de observação transfere à partícula uma quantidade de energia  $\Delta E = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq V_0 - E$ , que é maior ou igual à parcela que  $V_0$  excede  $E$ . Logo, uma tal medida nunca nos mostrará a partícula com energia cinética negativa (isto é, região não clássica), uma vez que, sendo  $E + \Delta E = T + V_0$  implica  $T = (E - V_0) + \Delta E$ . Mas, como  $\Delta E \geq (E - V_0)$  segue daí que  $T \geq 0$ , um resultado que é equivalente àquele envolvendo o tempo de observação.<sup>9</sup> Voltaremos a analisar a questão da penetração de uma partícula em região classicamente proibida, mais adiante, quando estudarmos o problema da Barreira de Potencial, onde a largura da barreira é finita.

Finalmente, vamos analisar o caso em que a altura do degrau é infinita (isto é,  $V_0 \rightarrow \infty$  e  $\kappa \rightarrow \infty$ ). Nesta situação, a Eq. (3.66) tem como limite  $u_2(x) \rightarrow 0$ , para todo  $x > 0$ , não importando que valor (finito) o coeficiente  $C$  possa ter. De (3.60) e (3.61), obtém-se

$$\lim_{V_0 \rightarrow \infty} \frac{B}{A} = -1$$

$$\lim_{V_0 \rightarrow \infty} \frac{C}{A} = 0.$$

ou,  $A + B = 0$  e  $C = 0$ , o que nos diz nos mostra que a penetração na barreira é nula, em concordância com as previsões clássicas.

### 3.4.2 A barreira de potencial

Outro problema interessante, cujas previsões da mecânica quântica, contradizem os resultados da mecânica clássica, é o movimento de uma partícula sujeita a um potencial, conhecido como *Barreira de Potencial*. Tal potencial é definido por

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{se } x < -a & \text{Região (1)} \\ V_0, & \text{se } -a < x < a & \text{Região (2)} \\ 0, & \text{se } x > a & \text{Região (3)} \end{cases} \quad (3.67)$$

cujo perfil é mostrado na figura.

Como no caso anterior, vamos considerar uma partícula de massa  $m$  e energia total  $E$ , deslocando-se na região  $x < -a$ , no sentido crescente de  $x$ , isto é, da esquerda para a direita na figura acima. Para esta análise, vamos admitir duas situações:  $E > V_0$  e  $E < V_0$ .

<sup>8</sup>  $\Delta p \geq \frac{\hbar}{\Delta x} = \frac{\hbar}{\frac{1}{\kappa}} = \hbar\kappa = \hbar\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} = \sqrt{2m(V_0 - E)}$

<sup>9</sup> Mais tarde introduziremos uma outra relação de incerteza entre a precisão na medida da energia e no tempo de observação, onde ficará mais evidente esta análise

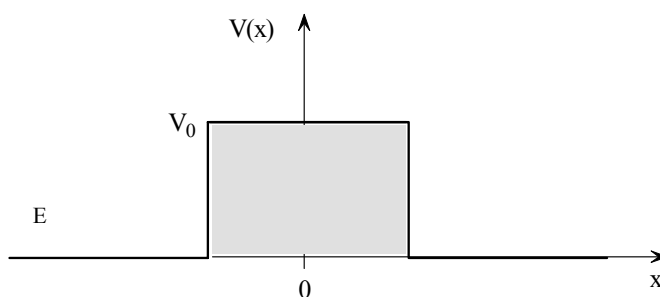


FIGURE 3.7. Barreira de Potencial

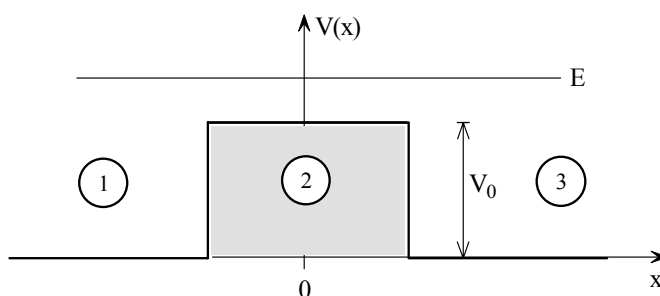


FIGURE 3.8.

- $E > V_0$

Classicamente, uma partícula nessas condições transporá a barreira, sofrendo apenas modificações no módulo de sua velocidade, de acordo com o que já vimos no caso anterior. Como já sabemos, a probabilidade da partícula ser refletida é nula (v. parte (a) da figura abaixo)

Quanticamente, a situação é semelhante ao caso do potencial degrau, de maneira que deixaremos as conclusões a cargo do aluno.

- $E < V_0$

Neste caso, a partícula será refletida em  $x = -a$ , segundo as previsões da mecânica clássica: a probabilidade de transmissão da partícula, que esteja na região (1), movimentando-se no sentido positivo do eixo  $x$ , para as regiões (2) e/ou (3) é nula (v. parte (b) da figura abaixo).

Quanticamente, a situação é bastante interessante e os resultados são muito diferentes dos previstos pela mecânica clássica.

A equação de Schrödinger é, como sabemos:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] u(x) = 0 \quad (3.68)$$

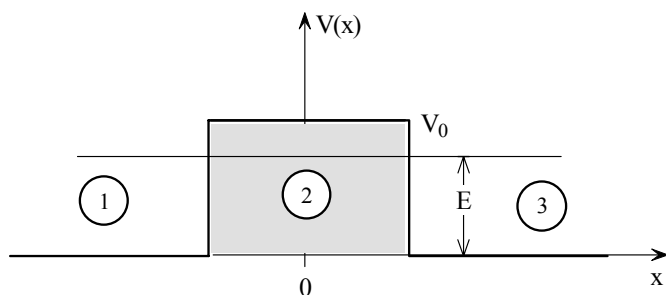


FIGURE 3.9.

onde  $V(x)$  toma os valores da Eq. (3.67). Assim sendo, temos:

$$\begin{aligned}\frac{d^2 u_1(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} u_1(x) &= 0 \\ \frac{d^2 u_2(x)}{dx^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} u_2(x) &= 0 \\ \frac{d^2 u_3(x)}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} u_3(x) &= 0\end{aligned}$$

onde  $u_1$ ,  $u_2$  e  $u_3$  referem-se às soluções em cada uma das regiões do potencial  $V(x)$ . Fazendo as substituições

$$k_1 = k_3 = k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3.69)$$

$$k_2 = i\kappa = i\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (3.70)$$

onde usamos o fato de  $V_0 - E > 0$ , encontramos:

$$\begin{aligned}\frac{d^2 u_1(x)}{dx^2} + k^2 u_1(x) &= 0 \\ \frac{d^2 u_2(x)}{dx^2} - \kappa^2 u_2(x) &= 0 \\ \frac{d^2 u_3(x)}{dx^2} + k^2 u_3(x) &= 0\end{aligned}$$

cujas soluções são

$$\begin{aligned} u_1(x) &= A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad (x < -a) \\ u_2(x) &= C e^{-\kappa x} + D e^{\kappa x}, \quad (-a < x < a) \\ u_3(x) &= F e^{ikx} + G e^{-ikx}, \quad (x > a) \end{aligned} \quad (3.71)$$

Diferentemente do problema do potencial degrau, aqui a solução na região (2) admite a combinação das duas funções exponenciais reais não havendo problemas de divergência, uma vez que esta função é solução numa região limitada do espaço, isto é, para  $|x| < a$ . Por outro lado, como naquele caso, não há razão para considerarmos ondas refletidas nessa região se estamos considerando o movimento da partícula no sentido positivo do eixo- $x$  e, portanto, podemos fazer  $G \equiv 0$ . Feitas estas observações, temos finalmente as soluções fisicamente aceitáveis:

$$\begin{aligned} u_1(x) &= A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad (x < -a) \\ u_2(x) &= C e^{-\kappa x} + D e^{\kappa x}, \quad (-a < x < a) \\ u_3(x) &= F e^{ikx} \quad (x > a) \end{aligned} \quad (3.72)$$

O próximo passo é aplicarmos as condições de continuidade para  $u$  e  $u'$  nos pontos em que o potencial é descontínuo, a fim de relacionarmos as constantes  $A, B, C, D$  e  $F$  e calcularmos as probabilidades  $R$  e  $T$ . Devemos fazer isso nos pontos  $x = -a$  e  $x = a$ . Assim procedendo, temos

$$\begin{aligned} u_1(-a) &= u_2(-a) \rightarrow A e^{-ika} + B e^{ika} = C e^{\kappa a} + D e^{-\kappa a} \\ u_1'(-a) &= u_2'(-a) \rightarrow ik (A e^{-ikx} - B e^{ikx}) = -\kappa (C e^{\kappa a} + D e^{-\kappa a}) \\ u_2(a) &= u_3(a) \rightarrow C e^{-\kappa a} + D e^{\kappa a} = F e^{ika} \\ u_2'(a) &= u_3'(a) \rightarrow -\kappa (C e^{-\kappa a} - D e^{\kappa a}) = ik F e^{ika} \end{aligned} \quad (3.73)$$

Reagrupando estes termos, deixando as equações todas em função de  $A$  (que deve ser obtida da condição de normalização), encontramos

$$\begin{aligned} -e^{2ika} B + e^{(\kappa+ik)a} C + e^{-(\kappa-ik)a} D + 0 F &= A \\ e^{2ika} B + \frac{i\kappa}{k} e^{(\kappa+ik)a} C - \frac{i\kappa}{k} e^{-(\kappa-ik)a} D + 0 F &= A \\ 0 B + e^{-(\kappa+ik)a} C + e^{(\kappa-ik)a} D - F &= 0 \\ 0 B + \frac{i\kappa}{k} e^{-(\kappa+ik)a} C - \frac{i\kappa}{k} e^{(\kappa-ik)a} D - F &= 0 \end{aligned}$$

Fazendo  $\alpha = \kappa + ik$  e  $\beta = \kappa - ik$ , podemos reescrever as equações como

$$\begin{aligned} -e^{2ika} B + e^{\alpha a} C + e^{-\beta a} D + 0 F &= A \\ e^{2ika} B + \frac{i\kappa}{k} e^{\alpha a} C - \frac{i\kappa}{k} e^{-\beta a} D + 0 F &= A \\ 0 B + e^{-\alpha a} C + e^{\beta a} D - F &= 0 \\ 0 B + \frac{i\kappa}{k} e^{-\alpha a} C - \frac{i\kappa}{k} e^{\beta a} D - F &= 0 \end{aligned}$$

Para resolvermos este sistema de equações, vamos usar o método de Cramer (determinantes). Estamos particularmente interessados nas constantes  $B$  e  $F$ , que determinam as probabilidades  $R$  e  $T$ . Seguindo esse método, vamos calcular os seguintes determinantes:

$$\Delta = \begin{vmatrix} -e^{2ika} & e^{\alpha a} & e^{-\beta a} & 0 \\ e^{2ika} & \frac{i\kappa}{k} e^{\alpha a} & -\frac{i\kappa}{k} e^{-\beta a} & 0 \\ 0 & e^{-\alpha a} & e^{\beta a} & -1 \\ 0 & \frac{i\kappa}{k} e^{-\alpha a} & -\frac{i\kappa}{k} e^{\beta a} & -1 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_B = \begin{vmatrix} A & e^{\alpha a} & e^{-\beta a} & 0 \\ A & \frac{i\kappa}{k} e^{\alpha a} & -\frac{i\kappa}{k} e^{-\beta a} & 0 \\ 0 & e^{-\alpha a} & e^{\beta a} & -1 \\ 0 & \frac{i\kappa}{k} e^{-\alpha a} & -\frac{i\kappa}{k} e^{\beta a} & -1 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_F = \begin{vmatrix} -e^{2ika} & e^{\alpha a} & e^{-\beta a} & A \\ e^{2ika} & \frac{i\kappa}{k} e^{\alpha a} & -\frac{i\kappa}{k} e^{-\beta a} & A \\ 0 & e^{-\alpha a} & e^{\beta a} & 0 \\ 0 & \frac{i\kappa}{k} e^{-\alpha a} & -\frac{i\kappa}{k} e^{\beta a} & 0 \end{vmatrix}$$

Com um pouco de cálculo, encontramos:

$$\begin{aligned} \Delta &= 2e^{ika} \left[ \left( 1 - \frac{\kappa^2}{k^2} \right) \sinh(2\kappa a) + \frac{2i\kappa}{k} \cosh(2\kappa a) \right] \\ \Delta_B &= 2A \left( 1 + \frac{\kappa^2}{k^2} \right) \sinh(2\kappa a) \\ \Delta_F &= \frac{4i\kappa}{k} A \end{aligned}$$

e as constantes podem ser calculadas (pelo método de Cramer) da seguinte forma

$$\begin{aligned} B &= \frac{\Delta_B}{\Delta} \\ F &= \frac{\Delta_F}{\Delta} \end{aligned}$$

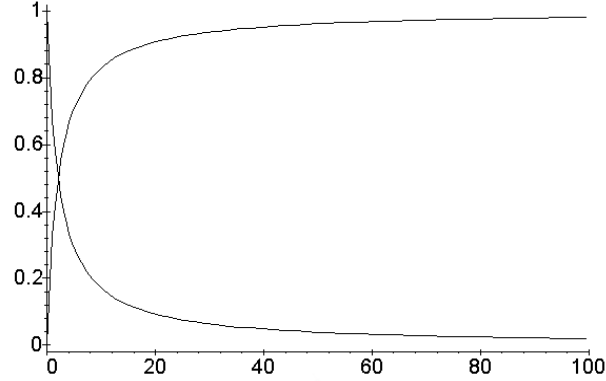


FIGURE 3.10. Probabilidades de transmissão e reflexão para uma barreira de potencial com  $V_0 = 100$  e  $a = 0.01$ , calculadas com as fórmulas acima.

que nos dá como resultado

$$\frac{B}{A} = e^{-2ika} \frac{(k^2 + \kappa^2) \sinh(2\kappa a)}{(k^2 - \kappa^2) \sinh(2\kappa a) + 2ik\kappa \cosh(2\kappa a)} \quad (3.74)$$

$$\frac{F}{A} = e^{-2ika} \frac{2k\kappa}{2k\kappa \cosh(2\kappa a) + i(k^2 - \kappa^2) \sinh(2\kappa a)}$$

As probabilidades de reflexão,  $R = \left|\frac{B}{A}\right|^2$ , e transmissão,  $T = \left|\frac{F}{A}\right|^2$ , podem agora ser calculadas:<sup>10</sup>

$$R = \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(2\kappa a)}{(k^2 - \kappa^2)^2 \sinh^2(2\kappa a) + 4k^2\kappa^2 \cosh^2(2\kappa a)}$$

$$T = \frac{4k^2\kappa^2}{(k^2 - \kappa^2)^2 \sinh^2(2\kappa a) + 4k^2\kappa^2 \cosh^2(2\kappa a)}$$

Como  $T \neq 0$ , isto mostra a existência de probabilidade da partícula ser transmitida através da barreira e está frontalmente contra as previsões da mecânica clássica. Esta transmissão, que é um fenômeno puramente quântico, é conhecida como *efeito túnel*. Veja algumas aplicações desse efeito no livro texto.

A forma de  $T$  é particularmente simples, quando a largura e a altura da barreira são tais que  $\kappa a \gg 1$ . Neste limite,  $\sinh(2\kappa a) \simeq \cosh(2\kappa a) \simeq$

<sup>10</sup>A partir das expressões que se seguem, demonstre que  $R + T = 1$ .

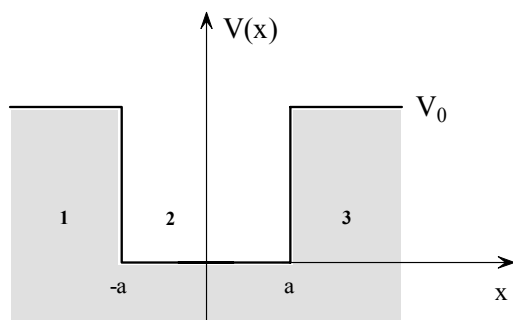


FIGURE 3.11.

$\frac{1}{2}e^{2\kappa a}$ . Logo:

$$T \simeq 16e^{-4\kappa a} \left( \frac{k\kappa}{k^2 + \kappa^2} \right)^2 \quad (3.75)$$

### 3.4.3 O poço de potencial

Até agora temos analisado potenciais,<sup>11</sup> para os quais a partícula era considerada livre, no sentido de que, tanto para a mecânica clássica, quanto para a mecânica quântica, seu movimento era ilimitado, isto é, a partícula podia mover-se até o infinito, pelo menos em um sentido. Vamos estudar agora um sistema ligado, onde isso não é mais válido.

Um caso simples desse sistema é o movimento de uma partícula sujeita a um potencial dado por

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < -a & \text{Região (1)} \\ V_0, & -a < x < a & \text{Região (2)} \\ 0, & x > a & \text{Região (3)} \end{cases} \quad (3.76)$$

cujo perfil é mostrado na figura abaixo.

(Já consideramos anteriormente o caso limite onde  $V_0 \rightarrow \infty$ .) Como já estamos acostumados a fazer, vamos considerar dois casos:  $E > V_0$  e  $E < V_0$ .

- $E > V_0$

Classicamente, o movimento da partícula pode-se dar ao longo de todo o eixo- $x$ , desde  $-\infty$  até  $+\infty$ . Por exemplo, se a partícula é lançada na região  $x < -a$  no sentido da origem, esta sofrerá uma força atrativa nas proximidades do ponto  $x = -a$ ,<sup>12</sup> que causará um aumento em sua velocidade ou,

<sup>11</sup>Exceção para o problema da caixa de potencial.

<sup>12</sup>Lembre-se: classicamente,  $F = -\frac{dV(x)}{dx}$ .

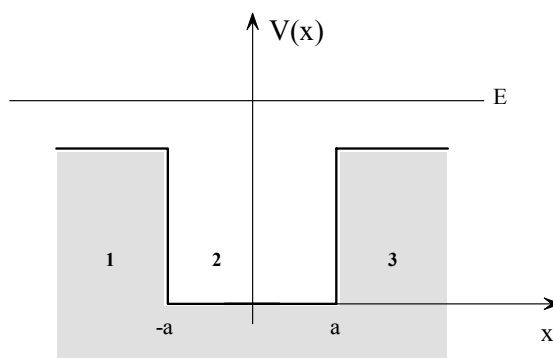


FIGURE 3.12.

o que é o mesmo, em seu momento ou energia cinética; na região  $|x| < a$  (dentro do poço), a força torna-se nula e, em  $x = a$ , a partícula volta a sofrer uma força, agora repulsiva, e o momento volta a sofrer nova variação, só que desta vez para menos. Em resumo, podemos dizer que, exceto por variações do momento (ou energia cinética), a partícula transpõe a região do poço, segundo as previsões clássicas, sem qualquer possibilidade de ser refletida.

Quanticamente, temos que resolver a equação de autovalore da energia. Vamos dividir nosso problema em três regiões, de acordo com o valor do potencial e resolver a equação de Schrödinger correspondente a cada região, isto é,

$$\begin{aligned} \frac{d^2 u_1(x)}{dx^2} + k_1^2 u_1(x) &= 0, & -\infty < x < -a \\ \frac{d^2 u_2(x)}{dx^2} + k_2^2 u_2(x) &= 0, & -a < x < a \\ \frac{d^2 u_3(x)}{dx^2} + k_3^2 u_3(x) &= 0, & a < x < \infty \end{aligned} \quad (3.77)$$

onde

$$\begin{aligned} k_1 &= k_3 = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} \\ k &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \end{aligned} \quad (3.78)$$

Como já sabemos, as soluções dessas equações são:

$$\begin{aligned} u_1(x) &= A e^{ikx} + B e^{-ikx} \\ u_2(x) &= C e^{ik_2x} + D e^{-ik_2x} \\ u_3(x) &= F e^{ikx} \end{aligned} \quad (3.79)$$

Como de praxe, estas soluções têm que satisfazer as condições de contorno:  $u$  e  $u'$  são contínuas em todo o espaço e, especialmente em  $x = -a$  e  $x = a$ , onde o potencial apresenta uma descontinuidade. Aplicando estas condições (procedimento semelhante ao da barreira, discutido anteriormente), obtem-se

$$\begin{aligned} A e^{-ik_1a} + B e^{ik_1a} &= C e^{-ika} + D e^{ika} \\ C e^{ika} + D e^{-ika} &= F e^{ik_1a} \\ k A e^{-ik_1a} - k B e^{ik_1a} &= k_2 C e^{-ika} - k_2 D e^{ika} \\ k_2 C e^{ika} - D e^{-ika} &= k F e^{ik_1a} \end{aligned}$$

Da mesma forma que no caso da barreira, encontramos (faça os cálculos):

$$\begin{aligned} \frac{B}{A} &= i e^{-2ik_1a} \frac{(k_1^2 - k^2) \operatorname{sen}(2ka)}{-2k k_1 \cos(2ka) + i(k^2 + k_1^2) \operatorname{sen}(2ka)} \\ \frac{F}{A} &= e^{-2ik_1a} \frac{2k k_1}{2k k_1 \cos(2ka) - i(k^2 + k_1^2) \operatorname{sen}(2ka)} \end{aligned}$$

As probabilidades de reflexão e transmissão, através do poço, podem ser calculadas (faça isso). São elas:<sup>13</sup>

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \frac{(k_1^2 - k^2)^2 \operatorname{sen}^2(2ka)}{4k^2 k_1^2 \cos^2(2ka) + (k^2 + k_1^2)^2 \operatorname{sen}^2(2ka)} \quad (3.80)$$

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \frac{4k^2 k_1^2}{4k^2 k_1^2 \cos^2(2ka) + (k^2 + k_1^2)^2 \operatorname{sen}^2(2ka)} \quad (3.81)$$

Como não encontramos nenhuma restrição para os autovalores, neste caso em que  $E > V_0$ , concluímos que a partícula pode ter qualquer energia maior que  $V_0$ , dentro do espectro contínuo.

---

<sup>13</sup>Como exercício, mostre que  $R + T = 1$ .

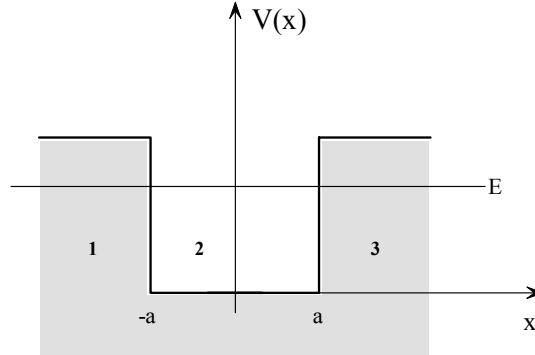


FIGURE 3.13.

- $E < V_0$

Neste caso, as regiões  $|x| > a$  são classicamente inacessíveis, pois a energia cinética da partícula seria negativa. Então, segundo as previsões clássicas, a partícula ficará confinada na região do poço, isto é,  $|x| < a$ .

Quanticamente, teremos que resolver as equações de Schrödinger para as três regiões de potencial.<sup>14</sup> Usando a notação:

$$k_1 = k_3 = i\sqrt{\frac{2m|E - V_0|}{\hbar^2}} = i\sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \equiv i\kappa \quad (3.82)$$

$$k_2 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \equiv k$$

escrevemos as equações

$$\begin{aligned} \frac{d^2 u_1(x)}{dx^2} - \kappa^2 u_1(x) &= 0 & (\text{Região 1}) \\ \frac{d^2 u_2(x)}{dx^2} - k^2 u_2(x) &= 0 & (\text{Região 2}) \\ \frac{d^2 u_3(x)}{dx^2} - \kappa^2 u_3(x) &= 0 & (\text{Região 3}) \end{aligned} \quad (3.83)$$

<sup>14</sup> Você já deve estar acostumado com este método de resolver a equação de Schrödinger em todo espaço. Como os problemas que temos tratado até agora só envolvem potenciais seccionalmente constantes, isto é, potenciais que são constantes com valores diferentes em diferentes regiões, a técnica usada é sempre a mesma: resolve-se a equação de Schrödinger em cada região para o valor do potencial correspondente e usa-se as condições de continuidade para a função e sua primeira derivada. Desta maneira, obtém-se uma função contínua em todo o espaço, satisfazendo, em cada região, o potencial correspondente.

As soluções destas equações são:

$$\begin{aligned} u_1(x) &= A e^{\kappa x} + A_1 e^{-\kappa x} & (x < -a) \\ u_2(x) &= B \cos kx + C \operatorname{sen} kx & (-a < x < a) \\ u_3(x) &= D_1 e^{\kappa x} + D e^{-\kappa x} & (x > a) \end{aligned} \quad (3.84)$$

Como a região 1 (3) é ilimitada à esquerda (direita) o termo  $A_1 e^{-\kappa x}$  ( $D_1 e^{\kappa x}$ ) cresce indefinidamente, quando  $x \rightarrow -\infty$  ( $x \rightarrow \infty$ ), devemos fazer  $A_1$  ( $D_1$ ) nulo. Assim, as soluções fisicamente aceitáveis são:

$$\begin{aligned} u_1(x) &= A e^{\kappa x} & (x < -a) \\ u_2(x) &= B \cos kx + C \operatorname{sen} kx & (-a < x < a) \\ u_3(x) &= D e^{-\kappa x} & (x > a) \end{aligned} \quad (3.85)$$

As equações (3.85), como já sabemos, devem satisfazer às condições de continuidade em  $x = \pm a$  ( $u$  e  $u'$  devem ser contínuas). Usando essas condições, encontramos:

$$\begin{aligned} u_2(-a) = u_1(-a) &\rightarrow B \cos ka - C \operatorname{sen} ka = A e^{-\kappa a} & (a) \\ u_2'(-a) = u_1'(-a) &\rightarrow k B \operatorname{sen} ka + k C \cos ka = \kappa A e^{-\kappa a} & (b) \\ u_2(a) = u_3(a) &\rightarrow B \cos ka + C \operatorname{sen} ka = D e^{-\kappa a} & (c) \\ u_2'(a) = u_3'(a) &\rightarrow -k B \operatorname{sen} ka + k C \cos ka = -\kappa D A e^{-\kappa a} & (d) \end{aligned} \quad (3.86)$$

Da adição e subtração das equações (a) e (c) encontra-se

$$\begin{aligned} 2 B \cos ka &= (A + D) e^{-\kappa a} \\ 2 C \operatorname{sen} ka &= -(A - D) e^{-\kappa a} \end{aligned}$$

Fazendo-se o mesmo com as equações (b) e (d), tem-se

$$\begin{aligned} 2 k B \operatorname{sen} ka &= \kappa (A + D) e^{-\kappa a} \\ 2 k C \cos ka &= \kappa (A - D) e^{-\kappa a} \end{aligned}$$

Assim, encontramos os seguintes sistemas de equação:

$$\begin{cases} 2B \cos ka = (A + D) e^{-\kappa a} \\ 2k B \operatorname{sen} ka = \kappa (A + B) e^{-\kappa a} \end{cases} \quad (a) \quad (3.87)$$

$$\begin{cases} 2C \operatorname{sen} ka = -(A - D) e^{-\kappa a} \\ 2k C \cos ka = \kappa (A - D) e^{-\kappa a} \end{cases} \quad (b)$$

cujas equações devem ser satisfeitas simultaneamente. Assim, o sistema (a) admite como solução, um dos dois conjuntos de condições

$$(a) \begin{cases} B = 0 \text{ e } A = -D & (i) \\ \text{ou} \\ k \tan ka = \kappa & (ii) \end{cases} \quad (3.88)$$

como pode ser verificado facilmente. Similarmente, o sistema (b) da Eq. (3.87) é satisfeito por:

$$(b) \begin{cases} C = 0 \text{ e } A = D & (iii) \\ \text{ou} \\ k \cot ka = -\kappa & (iv) \end{cases} \quad (3.89)$$

As condições dadas por (i) da Eq.(3.88) e (iii) de (3.89) não podem ser satisfeitas simultaneamente, pois isto implicaria em fazermos  $B = C = 0$  e  $A = D$  e  $A = -D$ , ou seja,  $A = D = 0$ , o que nos levaria a uma solução trivial,  $u = 0$ . Da mesma forma, as condições (ii) e (iv), daquelas equações, juntas nos dariam  $\tan^2 ka = -1$ , que não pode ser satisfeita para qualquer  $k$  real. Assim sendo, resta-nos os seguintes sistemas a serem satisfeitos, isoladamente:

$$(i) \text{ e } (iv) \begin{cases} B = 0, A = -D \\ \text{e} \\ k \cot ka = -\kappa \end{cases} \quad (3.90)$$

ou

$$(ii) \text{ e } (iii) \begin{cases} C = 0, A = D \\ \text{e} \\ k \cot ka = \kappa \end{cases} \quad (3.91)$$

A condição (3.90) nos leva a uma solução ímpar (ver Eq.(3.85) com  $B = 0$ ), isto é,  $u(-x) = -u(x)$ . Com a outra, temos a solução par. Este resultado expressa simplesmente o fato de o potencial que estamos estudando ser simétrico em torno da origem. Como já vimos anteriormente, as soluções para este tipo de potencial têm paridade definida; ambas as soluções evidentemente existem. Vamos examiná-las separadamente.

- Soluções pares ( $C = 0$ ,  $D = A$  e  $k \tan ka = \kappa$ ).

$$\begin{aligned}
u_1(x) &= A e^{\kappa x} & (x < -a) \\
u_2(x) &= B \cos kx & (-a < x < a) \\
u_3(x) &= A e^{-\kappa x} & (x > a)
\end{aligned}$$

com os autovalores satisfazendo às condições

$$k \tan ka = \kappa. \quad (3.92)$$

[Note que  $k$  e  $\kappa$  dependem da energia, através das equações (3.82).]

A equação transcendental (3.92) não tem solução analítica, a não ser em condições muito especiais, mas a solução gráfica (numérica) é sempre possível. Vamos introduzir as seguintes variáveis adimensionais:

$$\begin{aligned}
y &= ka \\
Y &= \kappa a
\end{aligned} \quad (3.93)$$

Das definições de  $k$  e  $\kappa$ , obtem-se  $\kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} - k^2$ , o que implica  $k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$  ou

$$y^2 + Y^2 = \frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} \quad (3.94)$$

$$Y = y \tan y \quad (3.95)$$

onde a última equação foi obtida, multiplicando-se (3.92) por  $a$  e usando (??).

A solução para os níveis de energia ocorrerá onde as curvas (3.95) e (3.94) se interceptam, quando desenhadas num sistema de coordenadas  $y$  e  $Y$ , para  $y > 0$  e  $Y > 0$ . O número de níveis de energia dependerá do valor de  $V_0 a^2$  (quantidade conhecida como parâmetro do poço). A equação (3.94) é representada graficamente por um círculo de raio  $R = \sqrt{\frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2}}$ . Na figura abaixo, representamos as duas curvas dadas por (3.94) e

(3.95); a Eq. (3.94) representamos para seis valores de  $R$  (ou o que é o mesmo, para seis valores de  $V_0 a^2$ ).

Deste gráfico, vê-se claramente que sempre haverá interseção entre as duas curvas (pelo menos uma), por menor que seja o parâmetro do poço ( $V_0 a^2$ ). Por exemplo, podemos observar do gráfico que, quando  $0 < R < \pi$ , haverá apenas um ponto onde as duas curvas se interceptam; isto significa que, quando

$$0 < \frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} < \pi^2$$

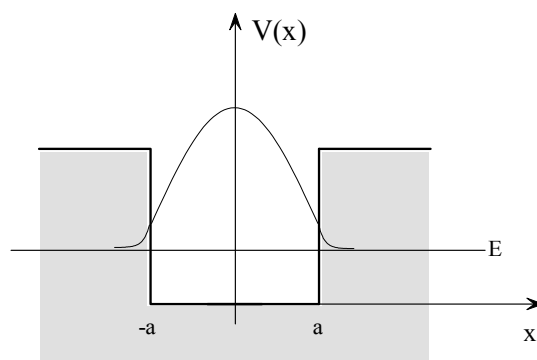


FIGURE 3.14.

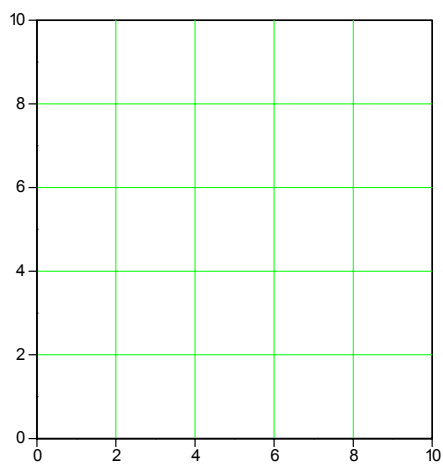


FIGURE 3.15. Soluções pares.

ou

$$0 < V_0 a^2 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}$$

haverá apenas um estado ligado. À medida que  $V_0 a^2$  cresce, isto é, quando o poço é mais profundo e/ou mais largo, o número de interseções aumenta e assim, aumentam o número de estados ligados: teremos então, dois, três, etc., estados ligados.

- Soluções ímpares ( $B = 0$ ,  $D = A$  e  $k \cot ka = -\kappa$ )

$$\begin{aligned} u_1(x) &= A e^{\kappa x} & (x < -a) \\ u_2(x) &= B \operatorname{sen} kx & (-a < x < a) \\ u_3(x) &= -A e^{-\kappa x} & (x > a) \end{aligned} \quad (3.96)$$

Neste caso, as condições sobre os autovalores são

$$Y = -y \cot y \quad (3.97)$$

$$Y^2 + y^2 = \frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} \quad (3.98)$$

onde usamos a mesma notação caso anterior. Da mesma forma, representamos na figura abaixo, essas duas curvas. Diferente do caso anterior, notamos que não existe nenhuma solução (ímpar) quando

$$0 < R < \frac{\pi}{2}$$

ou

$$0 < V_0 a^2 < \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m}.$$

Dessa figura, vê-se que existirá apenas *um* estado ligado quando

$$\frac{\pi}{2} < R < \frac{3\pi}{2} \rightarrow \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m} < V_0 a^2 < \frac{9\pi^2 \hbar^2}{8m}$$

e assim por diante.

Como exemplo, vamos supor que  $R = 6$  ou  $V_0 a^2 = 6^2 \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right) = 36 \times \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)$ . Para este valor de  $R$ , observamos das figuras:

a) solução par: existem dois pontos de interseção e, por isto, dois estados ligados com paridade par, as energias sendo dadas por

$$E = \frac{\hbar^2}{2ma^2} y_p$$

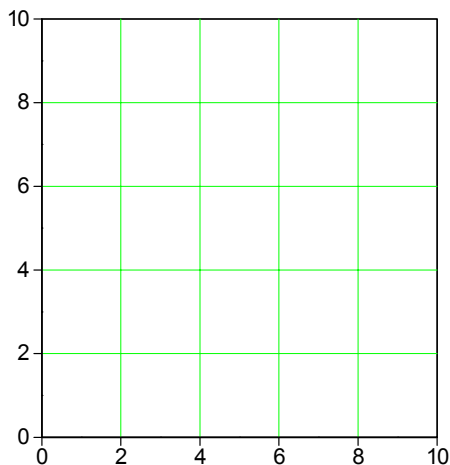


FIGURE 3.16. Soluções ímpares.

onde  $y_p$  são as abcissas dos dois pontos de interseção na curva das soluções pares.

b) soluções ímpares: existem, também, dois pontos de interseção e daí dois estados ligados de paridade ímpar, para o valor de  $V_0 a^2$  considerado. Da mesma forma, as energias são dadas por

$$E = \frac{\hbar^2}{2ma^2} y_i$$

onde  $y_i$  são as abcissas dos dois pontos de interseção na curva das soluções ímpares.

### 3.5 O oscilador harmônico simples

Dos problemas que envolvem estados ligados, o oscilador harmônico é, sem dúvida, o mais importante, não só pelo problema em si, como também porque podemos analisar sistemas mais complicados em termos dos resultados obtidos para o oscilador, tais como, vibrações dos átomos em moléculas e cristais, etc.

Sob o ponto de vista da física clássica, um oscilador é um sistema constituído por uma partícula de massa  $m$  atraída para um centro fixo por uma força que é proporcional à distância da partícula a este centro de força, isto é

$$F = -kx \quad (3.99)$$

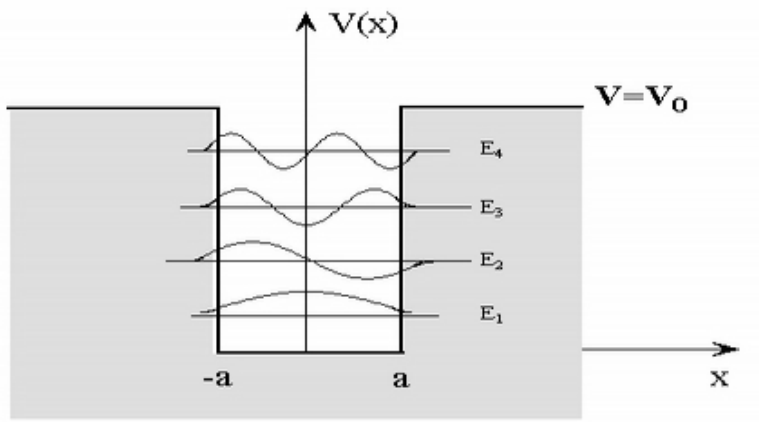


FIGURE 3.17. Esquema das quatro primeira soluções para um poço com  $V_0 a^2 = 36 \times \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)$ . Note a intercalação entre as soluções pares ( $E_1$  e  $E_3$ ) e ímpares ( $E_2$  e  $E_4$ )

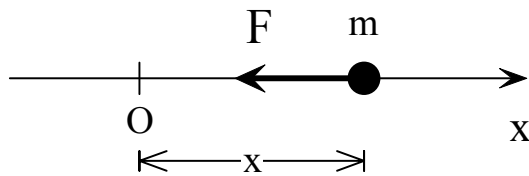


FIGURE 3.18. Esquema de um oscilador harmônico.

onde  $k$  é conhecido como constante de mola, em alusão ao sistema massa/mola, que é a representação mais conhecida de um oscilador harmônico. A energia potencial de uma partícula, sujeita a uma força desse tipo, é dada por<sup>15</sup>

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (3.100)$$

O tratamento clássico deste problema envolve a solução da equação de Newton para a força dada em (3.99). Assim, introduzindo esta expressão na equação  $m\ddot{x} = F$ , encontramos facilmente a solução

$$x(t) = A \cos(\omega t + \delta) \quad (3.101)$$

onde  $A$  e  $\delta$  são constantes de integração e  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$  é a frequência (clássica) do movimento. A constante  $\delta$ , conhecida como fase do movimento, ajusta a solução geral a uma determinada situação correspondente a uma dada condição inicial do problema. A constante  $A$  representa o deslocamento máximo (ou amplitude) do movimento, cujo valor é determinado pela interseção do valor da energia total com a curva da energia potencial e define a região classicamente permitida, conforme mostramos na figura abaixo.

Vemos claramente da figura que  $A$  depende da energia total  $E$  (e vice-versa)<sup>16</sup> De fato, se calcularmos a energia total de um oscilador, usando a expressão  $E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2$ , onde  $v = \dot{x}$ , com  $x(t)$  dado por (3.101) encontramos

$$E = \frac{1}{2}k A^2$$

Como  $A$  é definido continuamente sobre o eixo- $x$ , dizemos então que a partícula pode ter qualquer energia (espectro contínuo)  $E \geq 0$ . Uma observação final sobre a solução clássica: para cada oscilador, ou seja, para cada conjunto massa/mola ( $m$  e  $k$ ), a frequência clássica de oscilação é sempre a mesma, dada por  $\omega = \sqrt{k/m}$ , isto é, independente da energia total do sistema, um resultado que, como veremos mais adiante, é completamente diferente da solução quântica.

Como já sabemos, o tratamento quântico envolve a solução da equação de Schrödinger para o potencial dado por (3.100). É bem verdade que tal solução não é tão fácil de ser encontrada, como nos casos até discutidos, mas servirá para introduzir novas técnicas para resolver tais equações.

---

<sup>15</sup>Quando a força é conservativa, como é o caso aqui, a energia potencial pode ser obtida pela relação

$$V(x) = - \int_{x_0}^x F(x) dx$$

onde  $x_0$  é uma constante arbitrária, geralmente escolhida para representar a configuração do sistema na qual a força é nula. No nosso caso, escolhemos  $x_0 = 0$ , seguindo daí o resultado indicado.

<sup>16</sup>Observa-se da figura que, aumentando ou diminuindo  $E$ , o mesmo acontece com  $A$ .

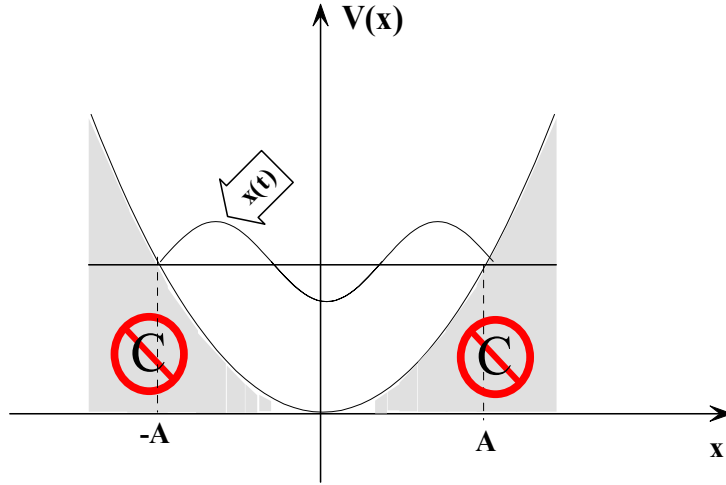


FIGURE 3.19. Potencial de um oscilador harmônico, mostrando os pontos de retorno (amplitude), que são obtidos pela interseção entre as curvas de  $E =$  constante e  $V(x)$ . Note que  $A = A(E)$ . Na figura, esquematizamos também uma solução clássica  $x(t)$ .

A equação de Schrödinger é, neste caso,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 u(x) = E u(x) \quad (3.102)$$

É possível simplificar esta equação, introduzindo variáveis adimensionais. Assim, fazendo

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (3.103)$$

e substituindo em (3.102) encontramos:

$$\frac{d^2 u(y)}{dy^2} + (\varepsilon - y^2) u(y) = 0 \quad (3.104)$$

onde introduzimos

$$\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (3.105)$$

e  $\omega$  é a frequência clássica do oscilador.<sup>17</sup>

<sup>17</sup>A Eq.(3.104) é facilmente obtida, fazendo-se a mudança de variável na Eq. (3.102). Para obtê-la, fazemos uso da regra de derivação em cadeia. Seja  $u = u(x)$  e  $x = x(y)$ . Então

$$\frac{du}{dx} = \frac{du}{dy} \frac{dy}{dx}$$

Muitas vezes, a solução de uma equação diferencial, tal como a (3.104), não pode ser representada por funções elementares, como *seno*, *coseno*, *exponencial*, etc, onde representavam soluções de equações diferenciais com coeficientes constantes. No presente caso, as soluções aparecem geralmente sob forma de séries de potências na variável independente, daí o nome do método empregado para resolvê-las: *método da série de potências*.

Na maioria das vezes, é útil, antes de utilizarmos o método, isolarmos o comportamento assintótico (isto é, saber como as funções se comportam, quando a variável independente cresce indefinidamente) das soluções desejadas e escolhemos aquele que seja fisicamente significativo; é o que iremos fazer com a equação (3.104).

Nas regiões muito distantes da origem, isto é  $x \rightarrow \pm\infty$  ou  $y \rightarrow \pm\infty$ , a Eq.(3.104) pode ser reescrita como

$$\frac{d^2u(y)}{dy^2} - y^2 u(y) = 0 \quad (3.106)$$

uma vez que para um valor finito de  $\varepsilon$  (ou de  $E$ ),  $y^2$ , para  $y \rightarrow \infty$ , é o termo dominante no parêntese. A Eq.(3.106) tem como solução, ou  $e^{y^2/2}$ , ou  $e^{-y^2/2}$ , como pode ser verificado facilmente, levando de volta na equação e considerando que  $y^2 \gg 1$ . A exigência de que  $u$  seja nula no infinito, descarta a solução do tipo  $e^{y^2/2}$ . Logo,

$$u \sim e^{-y^2/2}, \text{ para } y \rightarrow \infty \quad (3.107)$$

De posse do comportamento assintótico de (3.104), vamos investigar a solução nas demais regiões. Para isto vamos reescrever  $u(y)$  como

$$u(y) = C e^{-y^2/2} H(y) \quad (3.108)$$

onde já excluímos o comportamento assintótico, e  $C$  é uma constante. Procuremos agora uma representação em série para  $H(y)$ . A equação satisfeita por  $H$  é encontrada, substituindo-se (3.108) em (3.104). Então

$$C e^{-y^2/2} \frac{d^2 H(y)}{dy^2} - C e^{-y^2/2} 2y \frac{dH(y)}{dy} + C e^{-y^2/2} (y^2 - 1) H(y) + C e^{-y^2/2} (\varepsilon - y^2) H(y) = 0$$

ou

$$\frac{d^2 H(y)}{dy^2} - 2y \frac{dH(y)}{dy} + (\varepsilon - 1) H(y) = 0. \quad (3.109)$$

---

e

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left( \frac{du}{dy} \frac{dy}{dx} \right) = \frac{d^2 u}{dy^2} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2$$

onde usamos  $\frac{d^2 y}{dx^2} = 0$ . Substituindo em (3.102) com  $\left( \frac{dy}{dx} \right)^2 = \frac{m\omega}{\hbar}$  dado por (3.103), encontra-se o resultado desejado.

Seja

$$H(y) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m y^m. \quad (3.110)$$

Substituindo (3.110) em (3.109), com

$$\begin{aligned} \frac{dH(y)}{dy} &= \sum_{m=0}^{\infty} m a_m y^{m-1} \\ \frac{d^2H(y)}{dy^2} &= \sum_{m=0}^{\infty} m(m-1) a_m y^{m-2} \end{aligned}$$

encontramos

$$\sum_{m=0}^{\infty} [m(m-1) a_m y^{m-2}] - 2y \sum_{m=0}^{\infty} [m a_m y^{m-1}] + (\varepsilon - 1) \sum_{m=0}^{\infty} [a_m y^m] = 0.$$

Simplificando esta expressão

$$\sum_{m=0}^{\infty} [m(m-1) a_m y^{m-2}] - 2 \sum_{m=0}^{\infty} [m a_m y^m] + (\varepsilon - 1) \sum_{m=0}^{\infty} [a_m y^m] = 0$$

e colecionando as mesmas potências de  $y$ , encontramos

$$\sum_{m=0}^{\infty} [m(m-1) a_m y^{m-2}] - \sum_{m=0}^{\infty} \{[2m a_m - (\varepsilon - 1) a_m] y^m\} = 0$$

ou

$$\sum_{m=0}^{\infty} [m(m-1) a_m y^{m-2}] = \sum_{m=0}^{\infty} \{[2m - (\varepsilon - 1)] a_m y^m\} \quad (3.111)$$

Agora vamos analisar cada termo desta equação. No primeiro membro, vê-se que para os dois primeiros valores de  $m$  na soma, isto é,  $m = 0$  e  $1$ , esse termo se anula. Então, como esses termos se anulam, podemos começar a série no primeiro membro de  $m = 2$ , ao invés de  $m = 0$ . Assim, podemos reescrever

$$\sum_{m=2}^{\infty} [m(m-1) a_m y^{m-2}] = \sum_{m=0}^{\infty} \{[2m - (\varepsilon - 1)] a_m y^m\}$$

Nosso objetivo agora é obter uma transformação para que todas as potências de  $y$ , tanto no primeiro, como no segundo membro, sejam iguais. Assim, como  $m$  é um índice mudo, isto é, o resultado da soma não vai depender dele, uma vez que estamos somando sobre todos os valores, vamos fazer, no segundo membro desta equação uma mudança de índice (semelhante às

mudanças de variáveis contínuas numa integral)  $m \rightarrow m' - 2$  e  $m' \rightarrow m$ , esta última, por conveniência (para não mudarmos o nome do índice). Assim,  $m' = m + 2$  e, substituindo no segundo membro  $\sum_{m=0} \rightarrow \sum_{m'=2} \rightarrow \sum_{m=0}$ , obtemos:

$$\sum_{m=2}^{\infty} [m(m-1) a_m y^{m-2}] = \sum_{m=2}^{\infty} \{[2(m-2) - (\varepsilon - 1)] a_{m-2} y^{m-2}\}.$$

Note que agora as potências de  $y$  são iguais em ambos os membros. Assim, para que esta igualdade seja válida para qualquer  $y$ , os coeficientes para cada potência de  $y$  devem ser iguais. Isto é:

$$m(m-1) a_m = [2(m-2) - (\varepsilon - 1)] a_{m-2}$$

ou, fazendo  $m \rightarrow m + 2$ ,

$$(m+2)(m+1) a_{m+2} = [2m - (\varepsilon - 1)] a_m. \quad (3.112)$$

Esta equação – uma fórmula de recorrência, na verdade – permite-nos obter qualquer termo a partir dos anteriores. Como podemos observar, esta fórmula relaciona apenas termos que correspondem, ou a potências pares, ou a potências ímpares. Assim, conhecendo-se  $a_0$ , podemos calcular  $a_2, a_4, a_6, \dots$ . Da mesma forma, dado  $a_1$ , encontramos  $a_3, a_5, a_7, \dots$ . Em resumo, a partir de  $a_0$  e  $a_1$  podemos gerar as funções  $H(y)$  que são pares ou ímpares, respectivamente. Como  $e^{-y^2/2}$  é uma função par, então as funções de onda  $u(y) = C e^{-y^2/2} H(y)$ , ou são pares, ou são ímpares, como teriam de ser, uma vez que o potencial que estamos estudando é uma função par em  $x$  ou  $y$ .

Precisamos agora analisar a questão da convergência de  $H$ : um dos testes de convergência é a razão entre dois termos sucessivos da série. Assim, se considerarmos que  $H$  é uma série infinita, então a relação (3.112), para dois termos sucessivos, nos dá:

$$\frac{a_{m+2}}{a_m} = \frac{[2m - (\varepsilon - 1)]}{(m+2)(m+1)} \rightarrow \frac{2}{m}$$

quando  $m \gg 1$ .

Um pouco de cálculo, podemos mostrar que, para esta série infinita,

$$\lim_{y \rightarrow \infty} u(y) = C \lim_{y \rightarrow \infty} e^{-y^2/2} H(y) \rightarrow \infty. \quad (3.113)$$

De fato, o comportamento de  $H(y)$  para  $m \gg 1$  é semelhante ao da série  $e^{2y^2}$ , como podemos ver facilmente, usando a expressão para a expansão de uma exponencial,  $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{m!}$ , isto é

$$e^{2y^2} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(2y^2)^m}{m!} = \sum_{m=0}^{\infty} b_m (y^2)^m$$

onde  $b_m = \frac{2^m}{m!}$ . Então, para dois termos sucessivos desta série, temos:

$$\frac{b_{m+1}}{b_m} = \frac{\frac{2^{m+1}}{(m+1)!}}{\frac{2^m}{m!}} = \frac{2}{m+1} \rightarrow \frac{2}{m}$$

no limite de  $m \gg 1$ . Assim, para  $y, m \gg 1$ , podemos substituir  $H(y)$  por  $e^{2y^2}$ , o que nos levaria a uma divergência na função de onda [Eq.(3.113)]. Uma vez que a função de onda deve se anular para  $y = \pm\infty$ , devemos *cortar* a série (3.110) para algum valor finito  $m = n$ , isto é

$$H_n(y) = \sum_{m=0}^n a_m y^m \quad (3.114)$$

que representa um polinômio do grau  $n$ . Este corte é equivalente a fazermos todos os coeficientes  $a_m = 0$ , para  $m > n$ . Em particular, se fizermos em (3.112)  $a_{n+2} = 0$ , encontramos

$$2n - (\varepsilon - 1) = 0 \rightarrow \varepsilon = 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

Inserindo a definição  $\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$  da Eq.(3.105), obtem-se

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (3.115)$$

que nos dá as energias permitidas de um oscilador harmônico simples. Isto é compatível com as previsões de Planck, discutidas na Parte I deste curso.

As autofunções correspondentes podem ser encontradas com o auxílio de (3.114) e (3.108), isto é:

$$u_n(y) = C_n e^{-y^2/2} H_n(y) \quad (3.116)$$

onde  $H_n$  são os conhecidos polinômios de Hermite, de grau  $n$ , e  $C_n$  são constantes de normalização, ainda indeterminadas. Como o cálculo é muito longo, deixaremos para a próxima seção a normalização de  $u_n$ . De acordo com aquela seção, as funções de onda normalizadas são:

$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \quad (3.117)$$

onde voltamos com as variável original  $x$  [ver Eq.(3.103)]. De passagem, aproveitamos para mostrar alguns polinômios de Hermite<sup>18</sup>

$$\begin{aligned} H_0(y) &= 1 & H_3(y) &= -12y + 8y^3 \\ H_1(y) &= 2y & H_4(y) &= 12 - 48y^2 + 16y^4 \\ H_2(y) &= -2 + 4y^2 & H_5(y) &= 120y - 160y^3 + 32y^5 \end{aligned} \quad (3.118)$$

<sup>18</sup>Consulte um texto de Física Matemática, e.g. Arfken, para obter outros polinômios.

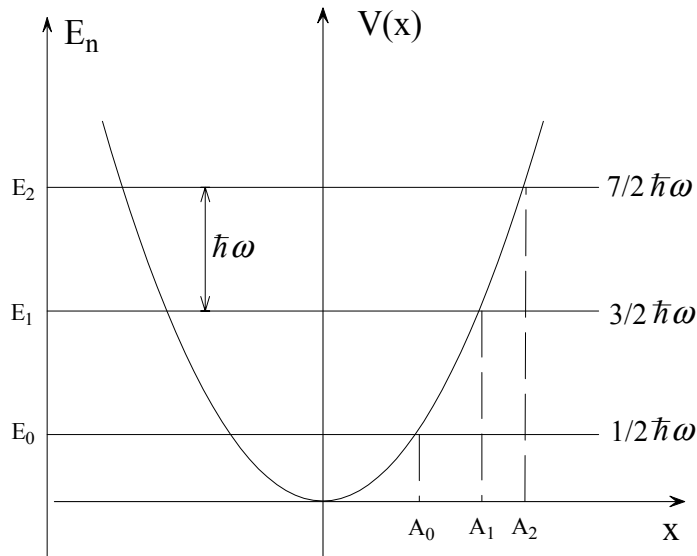


FIGURE 3.20. Níveis de energia de um oscilador.  $A_0, A_1, A_2, \dots$ , são as amplitudes (quantizadas) para o movimento com energias  $E_0, E_1, E_2, \dots$ , respectivamente.

No gráfico a seguir, representamos algumas funções  $u_n(x)$  e as correspondentes densidades de probabilidade  $|u_n(x)|^2$ .

### 3.6 Outro método de solução do problema do oscilador

Nesta seção, apresentamos outro método para resolver a equação de autovalores (3.104) do oscilador harmônico, que é devido a Schrödinger: trata-se do *método da fatoração*. Este método, diga-se de passagem, muito elegante, tem como idéia básica fatorar o operador hamiltoniano em dois operadores, cada um contendo a primeira derivada.

Seja a equação de autovalores para o oscilador

$$\hat{H} u = E u$$

que resulta na Eq.(3.104) para a variável  $y$  :

$$\frac{d^2 u(y)}{dy^2} + (\varepsilon - y^2) u(y) = 0$$

onde  $y$  e  $\varepsilon$  são definidos como antes. Podemos reescrever esta equação da seguinte forma

$$\left( \frac{d^2}{dy^2} - y^2 \right) u = -\varepsilon u \quad (3.119)$$

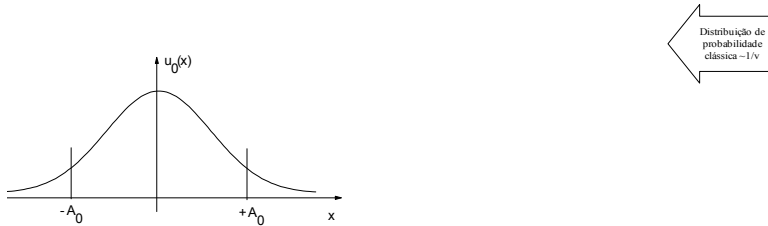


FIGURE 3.21. À esquerda, esquema da solução  $u_0(x)$  do estado fundamental; à direita, mostramos  $|u_0(x)|^2$ , juntamente com a distribuição de probabilidade clássica, que é proporcional a  $v^{-1}$  (linhas pontilhadas). Note que, classicamente, a maior probabilidade de encontrar o oscilador se localiza nos pontos de retorno; na mecânica quântica, para o estado fundamental, a maior probabilidade se localiza na origem,  $x = 0$ .

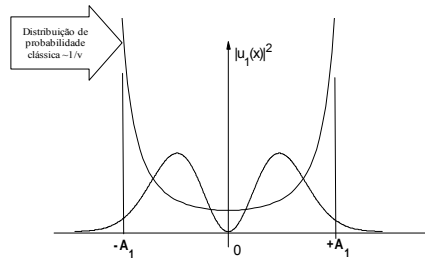


FIGURE 3.22. O primeiro estado excitado,  $u_1(x)$  e sua respectiva distribuição de probabilidade  $|u_1(x)|^2$ . Comparando com o estado fundamental, as posições mais prováveis de encontrar o oscilador se afastam da origem para os pontos extremos do movimento.

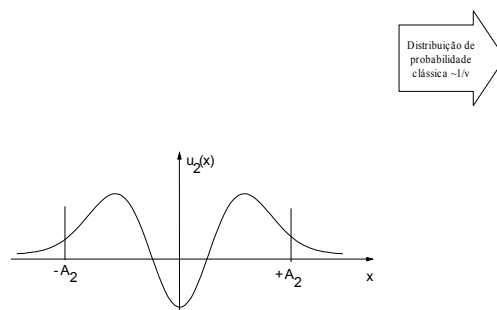


FIGURE 3.23. Segundo estado excitado (par) e a respectiva distribuição de probabilidade.

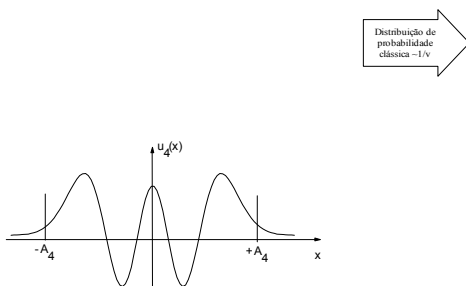


FIGURE 3.24. Quarto estado excitado e a respectiva distribuição de probabilidade. Note que, à medida que o número quântico,  $n$ , cresce, a distribuição de probabilidade quântica se aproxima mais e mais dos valores clássicos, um resultado que já se esperaria, uma vez que para valores grandes da energia, as duas soluções são formalmente idênticas (princípio da correspondência de Bohr).

...

FIGURE 3.25. Quinto estado excitado,  $u_5(x)$ , e sua respectiva distribuição de probabilidade  $|u_5(x)|^2$ . A identificação com os resultados clássicos tornam-se mais evidentes.

Uma vez que

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right) \left(\frac{d}{dy} + y\right) \psi = \left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2 + 1\right) \psi \quad (3.120)$$

podemos reescrever (3.119) como<sup>19</sup>

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right) \left(\frac{d}{dy} + y\right) u = -(\varepsilon - 1) u \quad (3.121)$$

A partir desta equação, vamos construir os operadores

$$\hat{A} \equiv \left(\frac{d}{dy} - y\right) \quad (3.122)$$

$$\hat{B} \equiv \left(\frac{d}{dy} + y\right) \quad (3.123)$$

reescrendo-a como

$$\hat{A} \hat{B} u = -(\varepsilon - 1) u \quad (3.124)$$

ou

$$\left(\hat{1} - \hat{A} \hat{B}\right) u = \varepsilon u \quad (3.125)$$

---

<sup>19</sup> Alternativamente, poderíamos escrever (3.121) como

$$\left(\frac{d}{dy} + y\right) \left(\frac{d}{dy} - y\right) u_n = -(\varepsilon_n + 1) u_n$$

Deixamos a cargo do estudante demonstrar estas equações, não esquecendo que estamos lidando com operadores.

que é uma equação de autovalores para o operador  $(\hat{1} - \hat{A}\hat{B})$ , cujas autofunções,  $u(x)$ , pertencem aos autovalores  $\varepsilon$ . Apliquemos, agora, o operador  $\hat{B}$  em ambos os membros da equação (3.125). Isto é

$$\hat{B}(\hat{1} - \hat{A}\hat{B})u = \varepsilon\hat{B}u \quad (3.126)$$

ou, usando as propriedades dos operadores,

$$(\hat{1} - \hat{B}\hat{A})\underbrace{\hat{B}u_n}_{\varepsilon_n} = \varepsilon_n \underbrace{\hat{B}u_n} \quad (3.127)$$

A ação do operador  $\hat{B}$  sobre a função de onda  $u$  resulta numa nova função, digamos  $v$  (ver seção sobre operadores). Em símbolos,

$$v = \hat{B}u \quad (3.128)$$

Logo, podemos reescrever (3.127) como

$$(\hat{1} - \hat{B}\hat{A})v = \varepsilon v \quad (3.129)$$

Por outro lado,  $[\hat{A}, \hat{B}] = 2^{20}$  e assim

$$\hat{B}\hat{A} = \hat{A}\hat{B} - 2 \quad (3.130)$$

Substituindo este resultado em (3.129), obtemos

$$(\hat{1} - \hat{A}\hat{B} + 2)v = \varepsilon v$$

ou

$$(\hat{1} - \hat{A}\hat{B})v = (\varepsilon - 2)v \quad (3.131)$$

Comparando (3.131) com (3.125), concluímos: se  $u$  é uma autofunção da equação de Schrödinger, correspondente ao autovalor  $\varepsilon$ , então  $\hat{B}u = v$  é também uma autofunção da mesma equação correspondente ao autovalor  $(\varepsilon - 2)$ . Portanto, dada uma solução, é possível gerar todas as outras através de um processo iterativo. Por exemplo, usando o mesmo procedimento em (3.131), como aquele em (3.126), encontramos

$$\hat{B}(\hat{1} - \hat{A}\hat{B})v = (\varepsilon - 2)\hat{B}v$$

ou

$$(\hat{1} - \hat{B}\hat{A})\hat{B}v = (\varepsilon - 2)\hat{B}v$$

---

<sup>20</sup>Faça a demonstração desta relação de comutação entre os operadores indicados.

Substituindo (3.130) na expressão acima, e fazendo  $w = \hat{B}v = \hat{B}^2u$ , encontramos

$$\left(\hat{1} - \hat{A}\hat{B}\right)w = (\varepsilon - 4)w \quad (3.132)$$

Podemos repetir este processo indefinidamente, e vemos que, se  $\varepsilon$  é um autovalor, então  $(\varepsilon - 2j)$  é também um autovalor, onde  $j$  é um número inteiro positivo e representa o número de iterações (ação do operador  $\hat{B}$  sobre a função original  $u : \hat{B}^j u$ ).

Existe um teorema geral<sup>21</sup> que é válido, tanto na mecânica clássica, quanto na quântica, que estabelece que não existem soluções fisicamente aceitáveis para energias menores do que o valor mínimo do potencial.

No caso do oscilador, isto significa que não existem soluções para energias negativas (lembre-se que o valor mínimo do potencial é  $V = 0$ , em  $x = 0$ ); então,  $\varepsilon - 2j \geq 0$ , sempre! Isto é, deve existir um limite mínimo da energia  $\varepsilon$ , que chamaremos de  $\varepsilon_0$ , abaixo do qual a equação de Schrödinger não terá mais soluções. Devemos então calcular este valor mínimo.

Antes porém, uma observação: vimos através de cálculos anteriores que a aplicação do operador  $\hat{B}$  sobre uma autofunção  $u$  pertencente ao autovalor  $\varepsilon$  geram novas autofunções,  $v$ , cujos autovalores,  $\lambda$ , diferem para menos, pelo fator 2, isto é,  $\lambda = \varepsilon - 2$ . Em outras palavras, a ação do operador  $\hat{B}u = v$  geram autoestados com energias menores.<sup>22</sup>

Vamos agora admitir que  $u_0$  seja a autofunção cujo autovalor  $\varepsilon_0$  seja a menor energia para a qual existem soluções da equação de Schrödinger. Então, a aplicação do operador  $\hat{B}$  (cuja propriedade é, como vimos, abaixar o autovalor por um fator 2) sobre  $u_0$  não gera mais autofunção com autovalor  $\varepsilon_0 - 2$ , uma vez que  $\varepsilon_0$  é, como admitimos, a menor energia. Em termos de equação, podemos representar esta situação como

$$\hat{B}u_0 = 0 \quad (3.133)$$

ou, substituindo a expressão do operador  $\hat{B}$

$$\left(\frac{d}{dy} + y\right)u_0 = 0 \quad (3.134)$$

Multiplicando esta equação pelo operador  $\hat{A}$ , temos

$$\hat{A}\hat{B}u_0 = 0$$

ou

$$-(\varepsilon_0 - 1)u_0 = 0 \quad (3.135)$$

---

<sup>21</sup>Não provaremos aqui este teorema. De qualquer forma, já nos deparamos com situações semelhantes a esta.

<sup>22</sup>Pode-se mostrar que a ação do operador  $\hat{A}$  é inversa, isto é, geram autoestados com energias maiores

onde usamos a Eq. (3.124). Ora,  $u_0$  não pode ser identicamente nula, pois representa a solução para o estado de menor energia, ou estado fundamental. Logo, para que a equação (3.135) seja satisfeita, então

$$\varepsilon_0 = 1$$

que é a energia do estado fundamental nas unidades usadas. Assim,  $\varepsilon - 2j$  não deve ser menor do que este valor, isto é,  $\varepsilon - 2j \geq \varepsilon_0 = 1$ . Logo, devemos interromper o processo iterativo para  $j = n$ , de tal maneira que  $\varepsilon - 2n = 1$ . Isto restringe os valores permitidos para a energia do oscilador àqueles, a partir dos quais, podemos atingir o valor  $\varepsilon_0$  através do processo iterativo. Assim,  $\varepsilon_n = 2n + 1$  devem ser os valores permitidos da energia, correspondentes às autofunções  $u = u_n$ , para que, a partir deles, se atinja o estado fundamental através de  $n$  iterações. Portanto, os autovalores do oscilador harmônico são

$$\varepsilon_n = 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.136)$$

Voltando aos símbolos originais, temos

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.137)$$

que é idêntido ao valor obtido em (3.115).

A função do estado fundamental pode ser obtida, integrando-se a Eq.(3.134). Ou seja,

$$\frac{du_0}{dy} + y u_0 = 0$$

A solução desta equação, como pode ser verificada, é

$$u_0(y) = C_0 e^{-y^2/2} \quad (3.138)$$

onde  $C_0$  é a constante de normalização. Como

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |u_0(y)|^2 dy = 1$$

ou

$$|C_0|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = 1$$

e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}$$

segue que  $C_0 = \sqrt[4]{\pi}$ . A solução normalizada é, então,

$$u_0(y) = \sqrt[4]{\frac{1}{\pi}} e^{-y^2/2} \quad (3.139)$$

As demais funções,  $u_1, u_2, \dots$ , podem ser geradas, a menos de uma constante de normalização, a partir de  $u_0$ , com auxílio do operador  $\hat{A}$ .<sup>23</sup> Isto é,

$$\begin{aligned} u_1 &\sim \hat{A} u_0 \\ u_2 &\sim \hat{A} u_1 = \hat{A} \hat{A} u_0 \equiv \hat{A}^2 u_0 \\ u_3 &\sim \hat{A} u_2 = \hat{A} \hat{A} \hat{A} u_0 \equiv \hat{A}^3 u_0 \\ &\vdots \\ u_n &\sim \hat{A} u_{n-1} = \underbrace{\hat{A} \hat{A} \hat{A} \dots \hat{A}}_n u_0 \equiv \hat{A}^n u_0 \end{aligned} \quad (3.140)$$

Por exemplo,

$$\begin{aligned} u_1 &= C_1 \hat{A} u_0 = C_1 \left( \frac{d}{dy} - y \right) u_0 \\ &= C_1 \left( \frac{d}{dy} - y \right) e^{-y^2/2} \\ &= C_1 (-2y) e^{-y^2/2} \end{aligned} \quad (3.141)$$

$$= C_1 (-1)^1 [2y] e^{-y^2/2} \quad (3.142)$$

$$\begin{aligned} u_2 &= C_2 \hat{A} u_1 = C_2 \left( \frac{d}{dy} - y \right) u_1 \\ &= C_2 \left( \frac{d}{dy} - y \right) (-2y e^{-y^2/2}) \\ &= C_2 [2(2y^2 - 1)] e^{-y^2/2} \\ &= C_2 (-1)^2 [2(2y^2 - 1)] e^{-y^2/2} \end{aligned} \quad (3.143)$$

De um modo geral, podemos escrever a  $n$ -ésima função, como

$$\begin{aligned} u_n &= C_n (-1)^n \hat{A}^n u_0 \\ &= C_n (-1)^n \hat{A}^n e^{-y^2/2} \end{aligned} \quad (3.144)$$

onde  $C_n$  é uma constante de normalização. De (3.141) e (3.143), observamos que  $u_n$  é da forma

$$u_n(y) = C_n e^{-y^2/2} H_n(y) \quad (3.145)$$

onde  $H_n(y)$  são os polinômios de Hermite. Para uma função arbitrária,  $\psi$ , podemos verificar a validade da expressão:

$$\hat{A}^n \psi = e^{y^2/2} \frac{d^n}{dy^n} \left( e^{-y^2/2} \psi \right) \quad (3.146)$$

---

<sup>23</sup>V. já dever ter demonstrado que o operador  $\hat{A}$ , atuando sobre uma autofunção, gera outra autofunção, pertencente a autovalores mais elevados. Por exemplo,  $\hat{A} u_n = u_{n+1}$ .

onde  $\hat{A}^n \psi = \underbrace{\hat{A}\hat{A}\hat{A}\dots\hat{A}}_n \psi$ . Com a ajuda de (3.146), podemos reescrever (3.144), isto é

$$u_n(y) = (-1)^n C_n e^{y^2/2} \frac{d^n}{dy^n} \left( e^{-y^2/2} \right) = C_n e^{-y^2/2} H_n(y) \quad (3.147)$$

onde, na última passagem, usamos (3.145). Da equação acima, podemos obter uma expressão para  $H_n(y)$

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} \left( e^{-y^2/2} \right) \quad (3.148)$$

### 3.6.1 Normalização das funções de onda do oscilador harmônico

Com auxílio de (3.147), podemos agora calcular o fator de normalização  $C_n$ . Como  $H_n$  são funções reais, tomemos

$$\begin{aligned} u_n^*(y) &= C_n^* e^{-y^2/2} H_n \\ u_n(y) &= (-1)^n C_n e^{y^2/2} \frac{d^n}{dy^n} \left( e^{-y^2} \right) \end{aligned}$$

onde usamos a expressão para  $H_n$  na última expressão. Introduzindo estas funções na condição de normalização, obtemos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_n^*(y) u_n(y) dy = (-1)^n |C_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^n}{dy^n} \left( e^{-y^2} \right) dy = 1$$

A integral  $\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^n}{dy^n} \left( e^{-y^2} \right) dy$  pode ser resolvida por partes,  $\int f dg = fg - \int gdf$ . Fazendo  $\frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} = \frac{d}{dy} \left( \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} e^{-y^2} \right)$  e, chamando de  $dg = \frac{d}{dy} \left( \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} e^{-y^2} \right) dy$  e  $f = H_n$ . Assim, como  $g = \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} e^{-y^2}$  e  $df = \frac{dH_n}{dy} dy$ , obtém-se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^n}{dy^n} \left( e^{-y^2} \right) dy = H_n \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} \left( e^{-y^2} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dy} (H_n) \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} \left( e^{-y^2} \right) dy$$

Note que o termo integrado é proporcional a  $e^{-y^2}$  e, portanto, se anula em  $\pm\infty$ . Desta maneira, encontra-se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^n}{dy^n} \left( e^{-y^2} \right) dy = (-1)^1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dy} (H_n) \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} \left( e^{-y^2} \right) dy$$

Repetindo o processo de integração, tem-se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^n}{dy^n} \left( e^{-y^2} \right) dy = (-1)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2}{dy^2} (H_n) \frac{d^{n-2}}{dy^{n-2}} \left( e^{-y^2} \right) dy$$

Prosseguindo com este processo, na  $n$ -ésima integração, encontramos finalmente

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^n}{dy^n} (e^{-y^2}) dy = (-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2} \frac{d^n}{dy^n} (H_n) dy$$

e assim

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} u_n^*(y) u_n(y) dy &= (-1)^{2n} |C_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^n}{dy^n} (e^{-y^2}) dy \\ &= |C_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} \frac{d^n}{dy^n} (H_n) dy \quad (3.149) \\ &= 1 \end{aligned}$$

Como  $H_n$  é um polinômio em  $y$  de grau  $n$ , podemos escrever

$$\begin{aligned} H_n(y) &= \sum_{m=0}^n a_m y^m \\ \frac{d^n}{dy^n} H_n(y) &= n! a_n \end{aligned}$$

Note que na  $n$ -ésima derivada, todos os termos se anulam, com exceção de  $a_n$ , uma vez que  $H_n$  é um polinômio de grau  $n$ . A equação de normalização fica então

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} u_n^*(y) u_n(y) dy &= |C_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2} \frac{d^n}{dy^n} (H_n) dy \\ &= |C_n|^2 (n!) a_n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy \quad (3.150) \\ &= 1 \end{aligned}$$

O coeficiente  $a_n$ , do termo  $y^n$  na expansão, é obtido da igualdade

$$\sum_{m=0}^n a_m y^m = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} (e^{-y^2}) \quad (3.151)$$

que define os polinômios de Hermite [Eq. (3.148)]. Para vermos como isto funciona, vamos aplicar esta equação para alguns casos particulares.

- $n = 1$

Para  $n = 1$ , a Eq. (3.151) fica

$$a_0 + a_1 y = 2y$$

nos fornecendo  $a_0 = 0$  e  $a_1 = 2$ .

- $n = 2$

$$a_0 + a_1y + a_2y^2 = -2 + 4y^2$$

ou,  $a_0 = -2$ ,  $a_1 = 0$  e  $a_2 = 4 = 2^2$ .

- $n = 3$

$$a_0 + a_1y + a_2y^2 + a_3y^3 = -12y + 8y^3$$

ou  $a_0 = 0$ ,  $a_1 = -12$  e  $a_3 = 8 = 2^3$ .

- $n = 4$

$$a_0 + a_1y + a_2y^2 + a_3y^3 + a_4y^4 = 12 - 48y^2 + 16y^4$$

ou  $a_0 = 12$ ,  $a_1 = 0$ ,  $a_2 = -48$ ,  $a_3 = 0$  e  $a_4 = 16 = 2^4$ .

De uma maneira geral,  $a_n = 2^n$ , pela equação acima. Substituindo  $a_n$  na equação de normalização, encontramos

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} u_n^*(y) u_n(y) dy &= |C_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} \frac{d^n}{dy^n} (H_n) dy \\ &= |C_n|^2 (n!) 2^n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy \\ &= 1 \end{aligned}$$

Usando  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi}$ , obtem-se finalmente:

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{(2^n n! \sqrt{\pi})}}$$

Assim, as funções de ondas normalizadas, de acordo com (3.147), são

$$\begin{aligned} u_n(y) &= \frac{(-1)^n}{\sqrt{(2^n n! \sqrt{\pi})}} e^{y^2/2} \frac{d^n}{dy^n} (e^{-y^2}) \\ &= \sqrt{\frac{1}{(2^n n! \sqrt{\pi})}} e^{-y^2/2} H_n(y) \end{aligned} \quad (3.152)$$

Voltando à variável original,  $x$ , encontra-se a função de onda normalizada para o oscilador harmônico:

$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} e^{-(m\omega/2\hbar)x^2} H_n \left( \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x \right) \quad (3.153)$$

### 3.6.2 Ortogonalidade das funções de onda

A seguir, mostraremos que as funções de onda do oscilador harmônico são ortogonais, isto é

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_n^*(y) u_m(y) dy = \frac{1}{\sqrt{2^{n+m} n! m! \pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( e^{-y^2/2} H_n(y) \right) \left( e^{-y^2/2} H_m(y) \right) dy = 0 \quad (3.154)$$

quando  $n \neq m$ .

Vamos admitir inicialmente que  $m > n$ . Substituindo na equação acima,  $e^{-y^2/2} H_m(y) \rightarrow (-1)^m e^{y^2/2} \frac{d^m}{dx^m} (e^{-y^2})$ , obtem-se

$$\begin{aligned} \sqrt{2^{n+m} n! m! \pi} \int_{-\infty}^{+\infty} u_n^*(y) u_m(y) dy &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} H_n(y) H_m(y) dy \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2} H_n(y) (-1)^m e^{y^2/2} \frac{d^m}{dy^m} (e^{-y^2}) dy \\ &= (-1)^m \int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^m}{dy^m} (e^{-y^2}) dy \end{aligned}$$

Devemos mostrar então que a integral  $\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^m}{dx^m} (e^{-y^2}) dy$  se anula. Para isto, vamos integrar por partes,  $m$  vezes. Fazendo  $f = H_n(y)$  e  $dg = \frac{d}{dy} \left( \frac{d^{m-1}}{dx^{m-1}} e^{-y^2} \right)$ , obtemos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^m}{dy^m} (e^{-y^2}) dy = (-1)^1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dy} (H_n(y)) \frac{d^{m-1}}{dy^{m-1}} (e^{-y^2}) dy$$

Prosseguindo  $m$  vezes, como no caso mostrado anteriormente, obtemos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(y) \frac{d^m}{dy^m} (e^{-y^2}) dy = (-1)^m \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} \frac{d^m}{dy^m} (H_n(y)) dy$$

Mas como, por hipótese,  $m > n$  e  $H_n$  é um polinômio de grau  $n$  (menor do que  $m$ ), segue então que

$$\frac{d^m}{dy^m} (H_n(y)) = 0$$

para  $m > n$  e, daí, a demonstração da relação de ortogonalidade mostrada na Eq. (3.154).



## 4

# A equação de Schrödinger em três dimensões

A equação de Schrödinger, como já sabemos, tem a forma geral

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (4.1)$$

onde  $\psi$  é uma função que depende das três variáveis espaciais,  $x$ ,  $y$  e  $z$  e da variável temporal,  $t$ , quando consideramos o problema em três dimensões:  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}, t)$ . Analogamente ao caso unidimensional,  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  fornece a probabilidade de encontrar a partícula numa pequena região, de volume  $dV$ , em torno do ponto  $\mathbf{r}$ , no instante  $t$ .

Da mesma forma como no caso unidimensional,  $\hat{H}$  é um operador construído a partir da função Hamiltoniana clássica e depende do problema que estamos analisando. Entretanto, quando  $\hat{H}$  não depende explicitamente do tempo, a Eq.(4.1) pode ser resolvida para a variável temporal

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r}) e^{iEt/\hbar} \quad (4.2)$$

onde  $E$  é a energia total do sistema e, como no caso unidimensional,  $u$  satisfaz a equação de autovalores para o operador  $\hat{H}$ , isto é,

$$\hat{H} u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

A Eq.(4.3) pode ser reescrita em termos dos operadores energia cinética e potencial

$$\left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r})$$

onde o operador  $\hat{p}$  pode ser expresso na representação das coordenadas com a substituição  $\hat{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$ . Desta forma, podemos escrever a última equação como

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)u(\mathbf{r}) = Eu(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

que é a equação de Schrödinger (independente do tempo) em três dimensões. Como podemos observar, esta é uma equação diferencial parcial de segunda ordem, cuja solução pode se tornar extremamente difícil (ou até impossível analiticamente), dependendo da forma de  $V(\mathbf{r})$ .

Em linhas gerais, a dificuldade maior em resolver equações desse tipo, onde  $u$  é uma função em muitas variáveis (três no nosso caso) está no procedimento de separação das variáveis, que depende em grande parte da função  $V(\mathbf{r})$ . Por exemplo, no caso da partícula livre em três dimensões, onde  $V(\mathbf{r}) = 0$ , a solução de (4.4) é imediata. Outro exemplo, em que  $V(\mathbf{r})$  tem uma forma simples, e é de grande interesse para nosso estudo, é quando  $V(\mathbf{r})$  pode ser expresso como uma soma de operadores, cada um com função de apenas uma das variáveis espaciais:  $V(\mathbf{r}) = V(x) + V(y) + V(z)$ . Em tal caso, a solução de (4.4) é também imediata.

Existe porém interesse de nossa parte em estudarmos problemas envolvendo potenciais do tipo  $V(\mathbf{r}) = V(r)$  onde  $r = |\mathbf{r}|$  é a distância a algum centro de força. Estes são os chamados potenciais centrais, que desempenham um papel muito importante tanto em clássica como em quântica, pois a maioria dos problemas de interesse prático são, ou podem ser aproximados dessa forma.

A seguir, faremos um estudo preliminar para potenciais desse tipo, que têm propriedades comuns, independentes da forma funcional de  $V(r)$ .

## 4.1 O potencial central

Um potencial da forma  $V(r)$  tem a propriedade de depender apenas da distância da partícula ao centro de força considerado, independente portanto do ângulo que o raio vetor faça com qualquer eixo. Isto sugere que a escolha natural do sistema de coordenadas para este problema recaia sobre o sistema esférico polar, cujas coordenadas,  $r, \theta$  e  $\phi$ , são representadas na figura abaixo.

Desta escolha, obtemos a relação entre os sistemas cartesiano e esférico:

$$\left. \begin{aligned} x &= r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \\ y &= r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

ou

$$\left. \begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ \operatorname{tg} \phi &= \frac{y}{x} \\ \cos \theta &= \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

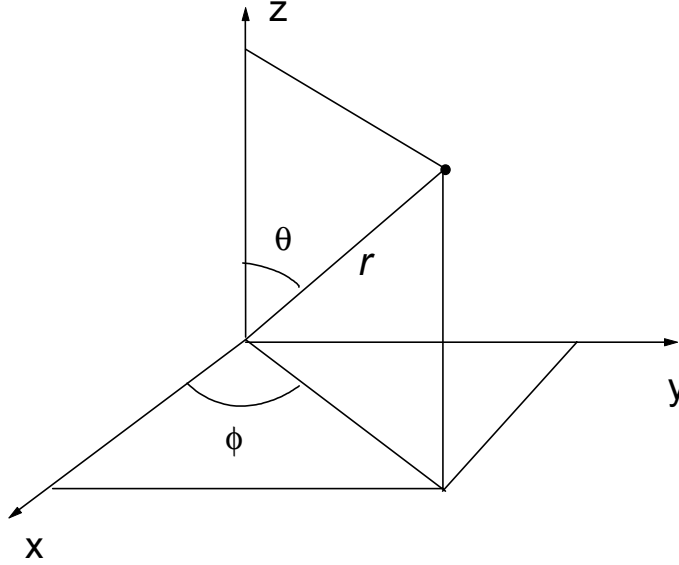


FIGURE 4.1.

que nos dá a transformação inversa. No sistema esférico, o operador  $\nabla^2$  que aparece na equação de Schrödinger, possui a seguinte representação

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (4.7)$$

que pode ser obtido da definição de  $\nabla^2$  em coordenadas cartesianas, com a ajuda de (4.5) e (4.6).

Vamos agora escrever a equação de Schrödinger neste sistema de coordenadas, considerando o potencial como uma função escalar de  $r$ . Assim temos:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) u(r, \theta, \phi) \\ + V(r) u(r, \theta, \phi) = E u(r, \theta, \phi) \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

Como  $V(r)$  é uma função apenas da variável escalar  $r$ , podemos tentar resolver esta equação pelo método da separação de variáveis, fazendo

$$u(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) \quad (4.9)$$

Assim, substituindo (4.9) em (4.8), obtemos

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ Y \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + R \left( \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right) \right] + [V(r) - E] R Y = 0 \end{aligned} \right\}$$

Dividindo-se pelo produto  $RY$  e multiplicando-se por  $(-2m/\hbar^2) r^2$  obtem-se

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) = -\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right) \end{aligned} \right\}$$

Observe que o lado esquerdo desta equação depende apenas da variável  $r$ , enquanto que o lado direito depende somente das variáveis angulares  $\theta$  e  $\phi$ . Para que esta igualdade valha sempre é necessário que ambos os membros sejam independentes tanto de  $r$  como das variáveis angulares, ou seja, cada membro deve ser igual a uma constante. Chamando de  $\lambda$  esta constante, podemos escrever estas igualdades como

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right) = \lambda \\ \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) = \lambda \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

Desta equação, obtem-se

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} = -\lambda Y(\theta, \phi) \quad (4.11)$$

para a parte angular, e

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left( \frac{\lambda \hbar^2}{2mr^2} + V(r) - E \right) R = 0 \quad (4.12)$$

para a parte radial. A Eq.(4.72) depende ainda de duas variáveis e podem ser separadas. Fazendo-se  $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$  e usando-se o mesmo procedimento anterior obtem-se

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + \nu \Phi = 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left( \lambda - \frac{\nu}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.13)$$

onde  $\nu$  é uma constante de separação tal como  $\lambda$ . A primeira dessas equações tem solução simples; por exemplo, uma solução particular de tal equação, exceto por uma constante multiplicativa, é

$$\Phi(\phi) = e^{i\sqrt{\nu}\phi} \quad (4.14)$$

Como sabemos, qualquer solução para que seja aceitável como função de onda, tem que obedecer a certos requisitos: um deles é que ela seja unívoca, isto é, tenha um único valor no mesmo ponto. Isto implica, evidentemente que  $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$  ou, no caso mais geral

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2n\pi) \quad (4.15)$$

uma vez que, verdadeiramente,  $\phi$  e  $\phi + 2n\pi$ , sendo  $n$  qualquer inteiro, representam o mesmo ângulo. Assim, para que (4.14) obedeça a condição (4.15) é necessário que

$$\begin{aligned} e^{i\sqrt{\nu}\phi} &= e^{i\sqrt{\nu}(\phi+2n\pi)} \\ &= e^{i\sqrt{\nu}\phi} e^{i\sqrt{\nu}2n\pi} \end{aligned}$$

o que implica  $e^{i\sqrt{\nu}2\pi n} = 1$ , que só será satisfeita se  $\sqrt{\nu} = m$ , ou  $\nu = m^2$ , onde  $m$  é qualquer inteiro (positivo, negativo ou nulo), isto é,  $|m| = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Logo, podemos reescrever (4.14) como

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \quad (4.16)$$

O inteiro  $m$  desempenha um papel muito importante nesta teoria e é chamado de número quântico magnético (mais tarde saberemos o porquê desta denominação).

Até que se especifique a forma de  $V(r)$  não podemos resolver a equação radial (4.102). Porém, podemos resolver a equação para  $\Theta(\theta)$ , da mesma forma como fizemos para  $\Phi(\phi)$ , uma vez que ambas não dependem da forma de  $V(r)$ . Isto será feito na próxima seção.

De passagem, devemos observar que a equação radial possui um termo da forma  $V_{ef} = V(r) + \frac{\lambda\hbar^2}{2mr^2}$ , que fisicamente pode ser relacionado com o momento angular do sistema. De fato, uma partícula clássica, que tem momento angular  $L$  em torno de um eixo que passa pela origem e é perpendicular à órbita da partícula, tem uma velocidade angular  $\omega = \frac{L}{mr^2}$ , quando a distância da partícula à origem é  $r$ . A este movimento está associado uma força centrípeta

$$F_c = m\omega^2 r = \frac{L^2}{mr^3}$$

necessária para manter a partícula nesta órbita. Evidentemente podemos obter esta força a partir do potencial  $V_c = \frac{L^2}{2mr^2}$ , isto é,  $F_c = -\frac{dV_c}{dr} = -\frac{d}{dr}\left(\frac{L^2}{2mr^2}\right) = \frac{L^2}{mr^3}$ . Assim, identificando-se o termo  $\lambda\hbar^2$  como  $L^2$ , encontramos a parcela do potencial que é adicionado a  $V(r)$ , que é o análogo quântico do potencial centrífugo encontrado na clássica.

#### 4.1.1 Momento angular. Relações de comutação

Na teoria clássica, as constantes de movimento têm um papel muito importante no sentido de reduzir esforços na solução dos problemas. Especialmente quando tratamos as forças centrais, o momento angular – que

é uma constante de movimento, uma vez que tais forças não produzem torques<sup>1</sup> em torno da origem – quando usado, simplifica enormemente as equações de Newton. Nossa expectativa é que, ainda na mecânica quântica, podemos lançar mão dessas simplificações para resolvermos as equações de Schrödinger.

Nosso passo inicial é definirmos o momento angular em mecânica quântica e mostrarmos que nas condições que estamos analisando (forças centrais) ele é, como na clássica, uma constante de movimento. Classicamente definimos o momento angular como

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (4.17)$$

onde  $\mathbf{r}$  é o raio vetor e  $\mathbf{p}$ , o momento linear da partícula. Para convertermos quantidades clássicas em operadores quânticos, basta substituímos, neste caso,  $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla$ , formalmente, isto é,

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla \quad (4.18)$$

que, escrito em componentes cartesianas,  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$ , é

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4.19)$$

ou, usando as coordenadas esféricas

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_x &= -i\hbar \left( -\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left( \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\phi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \end{aligned} \right\} \quad (4.20)$$

De posse dessas definições, podemos calcular algumas relações de comutação importantes. Por exemplo, podemos calcular  $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}]$  para sabermos

---

<sup>1</sup>Lembre-se que

$$\tau = \frac{dL}{dt}$$

é o análogo para a rotação, da equação de Newton  $F = \frac{dp}{dt}$  para o movimento linear. Como o torque é nulo para forças centrais, então

$$\frac{dL}{dt} = 0$$

o que implica  $L$  ser uma constante independente do tempo.

se  $\hat{\mathbf{L}}$  é ou não uma constante de movimento. Uma das maneiras de se fazer isto seria especificar diretamente as formas de  $\hat{H}$  e  $\hat{\mathbf{L}}$  ( $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ ) e resolvermos o comutador. Esta maneira, entretanto, é muito trabalhosa e usaremos então outra mais simples, apelando para os aspectos de simetria do problema. Como o potencial não depende das variáveis angulares e  $\hat{p}^2$ , que aparece no Hamiltoniano é um escalar, podemos inferir que o Hamiltoniano permanece invariante se fizermos uma rotação no sistema de eixos, isto é,

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} u(r, \theta, \phi) &= E u(r, \theta, \phi) \\ \hat{H} u'(r, \theta, \phi + \xi) &= E u'(r, \theta, \phi + \xi) \end{aligned} \right\} \quad (4.21)$$

onde os autovalores da energia são os mesmos, tanto para o estado  $u$  (original) como para o estado  $u'(r, \theta, \phi + \xi)$ , girado de um ângulo arbitrário  $\xi$ , em torno do eixo- $z$ . Se  $\xi$  for infinitesimal, podemos expandir  $u'$  em torno de  $u$ , ou seja

$$u'(r, \theta, \phi + \xi) = u(r, \theta, \phi) + \xi \frac{\partial u(r, \theta, \phi)}{\partial \phi} + O(\xi^2) \quad (4.22)$$

Usando a notação  $D \equiv \frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{i}{\hbar} L_z$  [v. Eq.(4.20)] e substituindo (4.22) na segunda equação (4.21) obtemos

$$H u(r, \theta, \phi) + \xi H D u(r, \theta, \phi) = E u(r, \theta, \phi) + \xi D E u(r, \theta, \phi)$$

e com o auxílio da primeira daquelas equações, temos finalmente

$$(H D - D H) u(r, \theta, \phi) = 0 \quad (4.23)$$

de onde se obtém  $[H, D] = 0$ . Logo,

$$[H, L_z] = 0 \quad (4.24)$$

Usando argumentos semelhantes, isto é, rotações em torno dos eixos  $x$  e  $y$ , podemos mostrar separadamente que

$$[H, L_x] = 0 \quad (4.25)$$

$$[H, L_y] = 0$$

o que equivale dizer, mais compactamente, que

$$[H, \mathbf{L}] = 0 \quad (4.26)$$

Esta equação traduz, para a linguagem da mecânica quântica, que o momento angular é uma constante de movimento, como já suspeitávamos.

Pode-se ainda mostrar, usando-se diretamente as expressões de  $L_x, L_y$  e  $L_z$ , que esses operadores satisfazem às seguintes regras de comutação

$$\left. \begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar\hat{L}_z \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar\hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar\hat{L}_y \end{aligned} \right\} \quad (4.27)$$

Note a ordem cíclica em que aparecem estes operadores: por exemplo, o comutador das componentes  $x$  e  $y$  resulta a componente  $z$ , etc. Lembrando da forma do comutador de dois operadores  $\hat{\mathbf{A}}$  e  $\hat{\mathbf{B}}$ , isto é  $[\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{B}}] = \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}} - \hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}$ , podemos expressar as relações (4.27) numa forma mais compacta. Por exemplo,  $[\hat{A}_x, \hat{B}_y] = \hat{A}_x\hat{B}_y - \hat{B}_y\hat{A}_x$ , representa, na álgebra vetorial, a componente  $z$  do produto vetorial dos vetores  $\hat{\mathbf{A}}$  e  $\hat{\mathbf{B}}$ :  $(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}})_z = \hat{A}_x\hat{B}_y - \hat{B}_y\hat{A}_x$ , etc. Assim, as três relações da Eq. (4.27) podem ser escritas compactamente como<sup>2</sup>

$$[\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}}] = i\hbar\hat{\mathbf{L}} \quad (4.28)$$

As equações (4.27) ou (4.28) representam as relações fundamentais entre as componentes do vetor momento angular. Elas expressam de forma precisa, que sucessivas rotações do sistema de coordenadas em torno de eixos em duas diferentes direções não são operações comutáveis.

Outras regras que podemos demonstrar são

$$\left. \begin{aligned} [L^2, L_x] &= 0 \\ [L^2, L_y] &= 0 \\ [L^2, L_z] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.29)$$

e

$$[H, L^2] = 0 \quad (4.30)$$

Desta maneira,<sup>3</sup> os operadores  $H, L_z$  e  $L^2$  são operadores que comutam entre si, e os estados de energia do nosso problema podem ser escritos como autofunções simultâneas desses operadores.

<sup>2</sup>Observe que, diferentemente de um vetor ordinário, o produto vetorial de um operador vetorial, tal como  $\mathbf{L}$ , por ele mesmo, não se anula, uma vez que suas componentes não comutam entre si.

<sup>3</sup>Lembre-se desta propriedade dos operadores que comutam entre si, relando a parte relativa a operadores lineares.

### 4.1.2 Equações de autovalores para $L^2$ e $L_z$

As conclusões a que chegamos na seção anterior, isto é, a de que os operadores  $H, L_z$  e  $L^2$  comutam entre si, são fundamentais para que se especifique os estados dos sistemas envolvendo forças centrais. Nosso objetivo agora será o de obter os autovalores dos operadores  $L^2$  e  $L_z$  que nos será útil mais tarde, para descrever os estados do operador  $H$ .

Existem muitas maneiras de realizarmos esta tarefa; procuramos entretanto um caminho mais simples. Começaremos por escrever o operador  $L^2$  em coordenadas esféricas, fazendo uso das equações (4.20). A partir dessas equações, podemos escrever

$$L^2 \equiv L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \left. \begin{aligned} &= -\hbar^2 \left[ \left( -\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \text{sen } \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4.31)$$

Temos que tomar cuidado ao elevarmos ao quadrado essas quantidades, pois tratam-se de operadores diferenciais. Assim

$$\left. \begin{aligned} &\left( -\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 \\ &= \left( -\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \times \left( -\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &= -\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left( -\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left( -\cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &\quad - \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left( -\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left( -\cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &= \text{sen}^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{sen } \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ &\quad + \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &= \text{sen}^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{sen } \phi \cos \phi \left( -\text{cosec}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &\quad + \cos \phi \cot g \theta \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{sen } \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \cos \phi \cot g \theta \left( -\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \end{aligned} \right\}$$

ou

$$\left. \begin{aligned} &\left( -\text{sen } \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 \\ &= \text{sen}^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \text{sen } \phi \cos \phi \text{cosec}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \text{sen } \phi \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \cos^2 \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \\ &\quad + \cos \phi \text{sen } \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \text{sen } \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \cos^2 \phi \cot g \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned} \right\} \quad (4.32)$$

Para o outro termo, obteremos

$$\begin{aligned}
& \left. \begin{aligned}
& \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{sen} \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right)^2 \\
& = \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{sen} \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \times \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{sen} \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
& = \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \cos \phi \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - \operatorname{sen} \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
& \quad + \operatorname{sen} \phi \cot g^2 \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
& = \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \cos \phi \operatorname{sen} \phi \left( -\operatorname{cosec}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
& - \operatorname{sen} \phi \cot g \theta \left( -\operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \operatorname{sen} \phi \cot g^2 \theta \left( \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} + \operatorname{sen} \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \\
& = \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cos \phi \operatorname{sen} \phi \operatorname{cosec}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \phi \operatorname{sen} \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \operatorname{sen}^2 \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \\
& \quad - \operatorname{sen} \phi \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{sen} \phi \cos \phi \cot g^2 \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \operatorname{sen}^2 \phi \cot g^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}
\end{aligned} \right\} \\
& \qquad \qquad \qquad (4.33)
\end{aligned}$$

Substituindo-se (4.32) e (4.33) em (4.31) obtem-se

$$\left. \begin{aligned}
L^2 = -\hbar^2 \left[ \operatorname{sen}^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \operatorname{sen} \phi \cos \phi \operatorname{cosec}^2 \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \operatorname{sen} \phi \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right. \\
+ \cos^2 \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos \phi \operatorname{sen} \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \operatorname{sen} \phi \cot g^2 \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \\
\left. - \cos \phi \operatorname{sen} \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \operatorname{sen}^2 \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{sen} \phi \cos \phi \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\
\left. + \operatorname{sen} \phi \cos \phi \cot g^2 \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \operatorname{sen}^2 \phi \cot g^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]
\end{aligned} \right\}$$

Reagrupando os termos, temos

$$\left. \begin{aligned}
L^2 = -\hbar^2 \left[ (\operatorname{sen}^2 \phi + \cos^2 \phi) \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + (\cos^2 \phi + \operatorname{sen}^2 \phi) \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right. \\
\left. + ((\cos^2 \phi + \operatorname{sen}^2 \phi) \cot g^2 \theta + 1) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\
= -\hbar^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot g \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + (1 + \cot g^2 \theta) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]
\end{aligned} \right\}$$

ou

$$L^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \operatorname{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (4.34)$$

que é a representação, em coordenadas esféricas, de  $L^2$ . Por outro lado, de acordo com (4.23)

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.35)$$

é a representação (no mesmo sistema) de  $L_z$ .

Comparando-se a equação (4.34) com (4.72), vê-se que se pode escrever

$$L^2 Y(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \phi) \quad (4.36)$$

e que  $\lambda\hbar^2$  pode ser interpretado como autovalor do quadrado do momento angular. Por sua vez, a função  $\Phi(\phi)$  é um autoestado do operador  $L_z$ , como podemos constatar, aplicando-se  $L_z$  [Eq. (4.35)] na função  $\Phi$  [Eq. (4.16)]:

$$L_z\Phi(\phi) \equiv -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}(e^{im\phi}) = m\hbar\Phi(\phi) \quad (4.37)$$

O autovalor de  $L_z$  no autoestado  $\Phi(\phi)$  é  $m\hbar$ . A função  $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$  é também um autoestado de  $L_z$ , pois  $\Theta$  depende apenas da variável  $\theta$ . Assim sendo, a função  $Y(\theta, \phi)$  é um autoestado simultâneo de  $L^2$  e  $L_z$ ; cada autoestado terá um autovalor  $\lambda\hbar^2$  e  $m\hbar$ , associado com  $L^2$  e  $L_z$ , respectivamente. Para enfatizar isto, podemos indexar as funções  $Y = Y_{\lambda,m}$  e escrever as equações de autovalores para  $L^2$  e  $L_z$  como

$$\left. \begin{aligned} L^2 Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) &= \lambda\hbar^2 Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) \\ L_z Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) &= m\hbar Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) \end{aligned} \right\} \quad (4.38)$$

O conjunto das equações acima são agora equivalentes à equação (4.72), que por sua vez é equivalente às equações (4.13). Nosso problema agora será resolver a segunda das equações (4.13) e encontrar as funções  $\Theta(\theta)$  e os autovalores  $\lambda$ ; tal equação é conhecida na literatura matemática como a equação para as *funções associadas de Legendre*. Um dos métodos para resolvê-la, o convencional, é substituir  $x \rightarrow \cos\theta$  e obter soluções em séries de potências de  $x$ ; a convergência desta série requer um corte (como no caso do oscilador harmônico), o que nos dá as condições para os autovalores  $\lambda$ . Esta técnica já apresentamos uma vez na solução do oscilador unidimensional. Uma outra técnica, a que faz o uso do método dos operadores de *abaixamento* e *levantamento*, que usamos também na solução do oscilador, pode ainda ser aplicada aqui. Usaremos ambas as técnicas para encontrarmos as soluções  $\Theta(\theta)$ .

## 4.2 Funções associadas de Legendre

### 4.2.1 Método das séries de potência

Seja a equação

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left( \lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0 \quad (4.39)$$

Fazendo-se a substituição de variáveis  $x = \cos\theta$  e colocando  $\Theta(\theta) = P(x)$  após usarmos

$$\frac{d}{d\theta} = \left( \frac{d}{dx} \right) \frac{dx}{d\theta} = -\sin\theta \frac{d}{dx}$$

a equação (4.82) pode ser escrita

$$\frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \left\{ -\operatorname{sen} \theta \frac{d}{dx} \left[ \operatorname{sen} \theta \left( -\operatorname{sen} \theta \frac{dP(x)}{dx} \right) \right] \right\} + \left( \lambda - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} \right) P(x) = 0$$

ou

$$\frac{d}{dx} \left( \operatorname{sen}^2 \theta \frac{dP(x)}{dx} \right) + \left( \lambda - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2 \theta} \right) P(x) = 0$$

Mas  $\operatorname{sen}^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 1 - x^2$ . Assim, obtemos para a equação acima

$$\frac{d}{dx} \left[ (1 - x^2) \frac{dP(x)}{dx} \right] + \left( \lambda - \frac{m^2}{1 - x^2} \right) P(x) = 0 \quad (4.40)$$

que é a equação associada de Legendre, cuja solução são os chamados polinômios associados de Legendre.<sup>4</sup> Para o caso particular  $m = 0$ , aquela equação reduz-se a uma forma simples

$$\frac{d}{dx} \left[ (1 - x^2) \frac{dP(x)}{dx} \right] + \lambda P(x) = 0 \quad (4.41)$$

conhecida como equação diferencial de Legendre. Antes de analisarmos as soluções da Eq. (4.58), vamos nos deter um pouco na forma mais simples de (4.57). O método que iremos empregar é, como dissemos, o da série de potências. É bom lembrar que as soluções  $P(x)$ , nas quais estamos interessados, devem preencher certos requisitos, tais como o de ser finita e contínua em todo o domínio<sup>5</sup>  $|x| \leq 1$  para que possa representar uma função de onda. Como é de praxe no método que vamos utilizar, admitiremos, por hipótese, que a solução possa ser representada por uma série de potência da forma

$$P(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \quad (4.42)$$

As derivadas desta equação

$$\begin{aligned} \frac{dP(x)}{dx} &= \sum_{k=0}^{\infty} k a_k x^{k-1} \\ \frac{d^2 P(x)}{dx^2} &= \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k x^{k-2} \end{aligned}$$

são substituídas na Eq. (4.57),

$$(1 - x^2) \frac{d^2 P(x)}{dx^2} - 2x \frac{dP(x)}{dx} + \lambda P(x) = 0,$$

<sup>4</sup>Ver, por exemplo, Butkov pág. 340

<sup>5</sup>Não esqueça que a variável  $x = \cos \theta$  só tem valores entre os limites  $\pm 1$ .

ou seja,

$$(1 - x^2) \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k x^{k-2} - 2x \sum_{k=0}^{\infty} k a_k x^{k-1} + \lambda \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k = 0.$$

Reagrupando os termos

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1) x^{k-2} - \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1) x^k - 2 \sum_{k=0}^{\infty} a_k k x^k + \lambda \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k = 0$$

e fazendo  $k \rightarrow k+2$  no primeiro termo, encontra-se

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1) a_{k+2} x^k - \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k x^k - 2 \sum_{k=0}^{\infty} k a_k x^k + \lambda \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k = 0$$

ou

$$\sum_{k=0}^{\infty} [(k+2)(k+1) a_{k+2} - k(k-1) a_k - 2a_k k + \lambda a_k] x^k = 0$$

e finalmente

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{(k+2)(k+1) a_{k+2} - [k(k+1) - \lambda] a_k\} x^k = 0 \quad (4.43)$$

Nesta expansão, os coeficientes de cada potência de  $x$  deve se anular separadamente. Disto encontra-se a relação de recorrência

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - \lambda}{(k+2)(k+1)} a_k \quad (4.44)$$

que nos fornece o coeficiente de ordem  $k+2$  em termos do coeficiente de ordem  $k$ , exceto no caso de  $a_0$  e  $a_1$ , que são constantes arbitrárias.

Se a série (4.42) não terminar para algum valor finito de  $k$ , da Eq. (4.44) segue que

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} \rightarrow \frac{k}{k+2}, \quad (k \rightarrow \infty)$$

A série então se comporta como  $\sum \frac{1}{n}$  para  $n$  par ou ímpar e, portanto, diverge para  $x = \pm 1$ . Tais funções singulares, embora soluções da equação diferencial, não são aceitáveis como autofunções<sup>6</sup> de  $L^2$ . Concluímos que tal série deva ser truncada para algum valor finito  $k = l$ , onde  $l$  é um número inteiro positivo, tal que  $a_k \equiv 0$  para  $k > l$ . De (4.44) segue então que

$$a_{l+2} = \frac{l(l+1) - \lambda}{(l+2)(l+1)} a_l = 0$$

---

<sup>6</sup>Por que?

de onde obtem-se

$$\lambda = l(l+1) \quad (4.45)$$

Desta forma, a solução da Eq. (4.42) se reduz a um polinômio de grau  $l$ , isto é,  $P(x) = P_l(x)$ . Estes polinômios, multiplicados por alguma constante, constituem os polinômios de Legendre.

Usando (4.45), podemos reescrever (4.44)<sup>7</sup>

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - l(l+1)}{(k+1)(k+2)} a_k, \quad (k = 0, 1, 2, \dots, l-2) \quad (4.46)$$

É um procedimento convencional escolhermos as constantes arbitrárias de maneira que  $P_l(\pm 1) = (\pm 1)^l$ . Com isto podemos gerar alguns polinômios. Por exemplo

$$\begin{aligned} P_0(x) &= a_0 \rightarrow P_0(\pm 1) = (\pm 1)^0 = 1 \rightarrow a_0 = 1 \rightarrow P_0(x) = 1 \\ P_1(x) &= a_1 x \rightarrow P_1(\pm 1) = (\pm 1)^1 = \pm 1 \rightarrow a_1 = 1 \rightarrow P_1(x) = x \\ P_2(x) &= a_0 + a_2 x^2 \rightarrow a_2 = -\frac{6}{2} a_0 = -3a_0 \rightarrow P_2(x) = a_0(1 - 3x^2) \\ &\rightarrow P_2(+1) = 1 \rightarrow a_0 = -\frac{1}{2} \rightarrow P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \end{aligned}$$

onde usamos (4.46) para obter  $a_2$  em função de  $a_0$ , com  $k = 0$  e  $l = 2$ . Este procedimento pode gerar alguma confusão, uma vez que temos que redefinir as mesmas constantes para cada polinômio. Uma maneira de se evitar isto é definir todos os coeficientes não nulos em função do coeficiente  $a_l$  da potência de maior grau do polinômio. Para isto vamos inverter a relação (4.46), isto é

$$a_k = \frac{(k+1)(k+2)}{k(k+1) - l(l+1)} a_{k+2}$$

e, usando a identidade

$$k(k+1) - l(l+1) = k^2 + k - l^2 - l = -(l-k)(l+k+1)$$

podemos reescrever aquela expressão como

$$a_k = -\frac{(k+1)(k+2)}{(l-k)(l+k+1)} a_{k+2}. \quad (4.47)$$

---

<sup>7</sup> Você entendeu por que  $k$  varia até  $l-2$ ? Tente explicar.

Se  $k = l$ , sabemos que  $a_{l+2} = 0$ ,  $a_{l+4} = 0$ , etc. Fazendo-se  $k = l - 2, l - 4, \dots$  obtemos de (4.47)

$$\begin{aligned} a_{l-2} &= -\frac{l(l-1)}{2(2l-1)}a_l \\ a_{l-4} &= -\frac{(l-2)(l-3)}{4(2l-3)}a_{l-2} = \frac{l(l-1)(l-2)(l-3)}{2 \times 4(2l-3)(2l-1)}a_l \\ a_{l-6} &= -\frac{(l-4)(l-5)}{6(2l-5)}a_{l-4} = \frac{l(l-1)(l-2)(l-3)(l-4)(l-5)}{(2 \times 4 \times 6)(2l-1)(2l-3)(2l-5)}a_l \end{aligned}$$

De um modo geral<sup>8</sup>

$$a_{l-2j} = (-1)^j \left\{ \frac{l(l-1)(l-2)\dots[l-(2j-1)]}{(2 \times 4 \times 6 \times \dots \times 2j)(2l-1)(2l-3)\dots[2l-(2j-1)]} \right\} a_l$$

ou ainda

$$a_{l-2j} = (-1)^j \left\{ \frac{l(l-1)(l-2)\dots(l-2j+1)}{2^j j! (2l-1)(2l-3)\dots(2l-2j+1)} \right\} a_l \quad (4.48)$$

Aqui  $a_l$  permanece arbitrário. É usual adotar-se para  $a_l$  o valor

$$a_l = \frac{(2l-1) \times (2l-3) \times \dots \times 3 \times 1}{l!} \quad (4.49)$$

tal que seja mantida a escolha  $P_l(\pm 1) = (\pm 1)^l$ . Substituindo-se (4.49) em (4.48) obtem-se a expressão geral de  $a_{l-2j}$ , quando  $l - 2j \geq 0$ . Isto é<sup>9</sup>

$$\begin{aligned} a_{l-2j} &= (-1)^j \left\{ \frac{l(l-1)(l-2)\dots(l-2j+1)}{2^j j! (2l-1)(2l-3)\dots(2l-2j+1)} \right\} \\ &\quad \times \frac{(2l-1) \times (2l-3) \times \dots \times 3 \times 1}{l!} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{l-2j} &= \frac{(-1)^j}{2^j j! l!} l(l-1)(l-2)\dots(l-2j+1)(2l-2j-1) \\ &\quad \times (2l-2j-3) \times \dots \times 3 \times 1 \end{aligned}$$

ou<sup>10</sup>

<sup>8</sup>Mostre que  $2 \times 4 \times 6 \times \dots \times 2j = 2^j j!$

<sup>9</sup>Tente simplificar esta expressão. Note que o próximo termo na sequência  $(2l-1)(2l-3)\dots(2l-2j+1)$  é  $(2l-2j-1)$ .

<sup>10</sup>Note que aqui multiplicamos o numerador e o denominador pelos mesmos termos. Isto não altera o resultado. Já descobriu porque fizemos isso?

$$\begin{aligned}
a_{l-2j} &= \frac{(-1)^j}{2^j j! l!} l(l-1)(l-2)\dots(l-2j+1)(2l-2j-1) \\
&\quad \times (2l-2j-3) \times \dots \times 3 \times 1 \\
&\quad \times \frac{(l-2j)!(2l-2j)(2l-2j-2)\dots \times 4 \times 2}{(l-2j)!(2l-2j)(2l-2j-2)\dots \times 4 \times 2} \\
a_{l-2j} &= \frac{(-1)^j}{2^j j! l!} \underbrace{l(l-1)(l-2)\dots(l-2j+1)(l-2j)!}_{(l-2j)!(2l-2j-1)\dots \times 2 \times 1} \\
&\quad \times \underbrace{\frac{(l-2j)(2l-2j-1)\dots \times 2 \times 1}{(l-2j)!2^{l-j}(l-j)!2(l-j) \times 2(l-j-1) \times \dots \times 2(2) \times 2(1)(2l-2j)(2l-2j-2)\dots \times 4}}_{(l-2j)!(2l-2j-1)\dots \times 2 \times 1}
\end{aligned}$$

Fazendo as simplificações indicadas obtém-se

$$a_{l-2j} = \frac{(-1)^j}{2^j j! l!} \frac{l! (2l-2j)!}{(l-2j)! 2^{l-j} (l-j)!}$$

e, finalmente

$$a_{l-2j} = \frac{(-1)^j}{2^l j!} \frac{(2l-2j)!}{(l-2j)! (l-j)!} \quad (4.50)$$

que é o coeficiente de ordem da potência  $x^{l-2j}$ . Podemos então construir os polinômios a partir da Eq. (4.42):

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l} \sum_{j=0}^{[l/2]} \frac{(-1)^j}{j!} \frac{(2l-2j)!}{(l-2j)! (l-j)!} x^{l-2j} \quad (4.51)$$

onde usamos a notação

$$[l/2] = \begin{cases} \frac{l}{2}, & \text{se } l \text{ for par} \\ \frac{l-1}{2}, & \text{se } l \text{ for ímpar.} \end{cases} \quad (4.52)$$

Da definição (4.51) obtemos alguns polinômios

$$\begin{aligned}
P_0(x) &= 1 & P_1(x) &= x \\
P_2(x) &= \frac{1}{2} (3x^2 - 1) & P_3(x) &= \frac{1}{2} (5x^3 - 3x) \\
P_4(x) &= \frac{1}{8} (35x^4 - 30x^2 + 3) & P_5(x) &= \frac{1}{8} (63x^5 - 70x^3 + 15x)
\end{aligned} \quad (4.53)$$

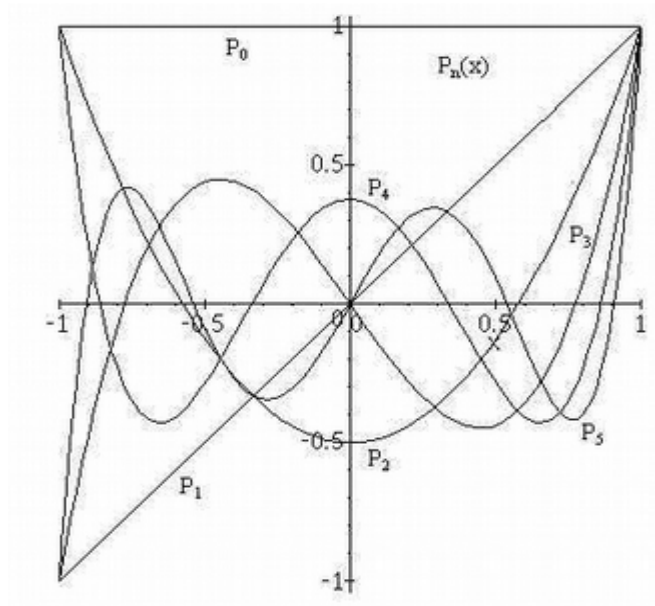


FIGURE 4.2. Os seis primeiros polinômios de Legendre.

Uma forma útil (e mais simplificada) para se obter esses polinômios é a chamada fórmula de Rodrigues:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} \left( (x^2 - 1)^l \right) \quad (4.54)$$

Como  $P_l(x) = P_l(\cos \theta)$  são autofunções do operador hermitiano  $L^2$ , eles são ortogonais. De fato, pode-se mostrar, usando-se a definição (4.54) que<sup>11</sup>

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_{l'}(x) dx = 0, \text{ se } l \neq l'. \quad (4.55)$$

Pode-se mostrar ainda, usando também essa definição, que a normalização desses polinômios é

$$\int_{-1}^{+1} [P_l(x)]^2 dx \equiv \int_0^\pi [P_l(\cos \theta)]^2 \sin \theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \quad (4.56)$$

Outras relações úteis podem ser obtida, mas trataremos como exercícios. Agora que já analisamos a equação de Legendre [(4.57)]:

$$(1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + l(l+1)P = 0 \quad (4.57)$$

<sup>11</sup> Isto é muito parecido com o que fizemos para o polinômio de Hermite. Veja aquela passagem novamente.

cujas soluções são polinômios de grau  $l$ ,  $P_l(x)$ , vamos retornar à nossa equação original, que é a que nos interessa [(4.58)]:

$$(1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P = 0 \quad (4.58)$$

É claro que poderíamos usar o mesmo procedimento anterior para encontrarmos as soluções da equação acima, mas usaremos outra maneira para aproveitarmos os resultados já obtidos até aqui e, assim, não precisaremos repetir todos os cálculos já desenvolvidos. Nossa tarefa será então encontrar um caminho que nos leve da Eq. (4.57) para (4.58). Uma maneira de se fazer isto é derivar  $m$  vezes aquela equação, isto é:

$$\frac{d^m}{dx^m} \left[ (1-x^2) \frac{d^2 P_l}{dx^2} - 2x \frac{dP_l}{dx} + l(l+1) P_l \right] = 0$$

e o resultado será então manipulado para obtermos a Eq.(4.58). Todos da equação acima são do tipo  $\frac{d^m}{dx^m}(fg)$ , onde  $f = (1-x^2)$  e  $g = \frac{d^2 P}{dx^2}$  para o primeiro termo;  $f = -2x$  e  $g = \frac{dP}{dx}$  para o segundo; e  $f = l(l+1)$  e  $g = P$ , para o terceiro termo. De uma maneira geral,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}(fg) &= fg^1 + f^1g \\ \frac{d^2}{dx^2}(fg) &= fg^2 + \underbrace{f^1g^1 + f^1g^1}_{2f^1g^1} + f^2g \\ &= fg^2 + 2f^1g^1 + f^2g \\ \frac{d^3}{dx^3}(fg) &= fg^3 + \underbrace{f^1g^2 + 2f^1g^2}_{3f^1g^2} + \underbrace{2f^2g^1 + f^2g^1}_{3f^2g^1} + f^3g \\ &= fg^3 + 3f^1g^2 + 3f^2g^1 + f^3g \\ &\vdots \\ \frac{d^m}{dx^m}(fg) &= fg^m + mf^1g^{m-1} + \frac{m(m+1)}{2!}f^2g^{m-2} + \dots + f^m g \end{aligned}$$

onde usamos a notação  $f^k = \frac{d^k f}{dx^k}$ , etc. Para o primeiro termo da equação,  $(1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2}$ , temos:

$$\begin{aligned} f^1 &= -2x \\ f^2 &= -2 \\ f^k &= 0, k \geq 3 \\ g^m &= \frac{d^m}{dx^m} \frac{d^2 P}{dx^2}, m \geq 0. \end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
\frac{d^m}{dx^m} \left[ (1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} \right] &= fg^m + mf^1 g^{m-1} + \frac{m(m+1)}{2} f^2 g^{m-2} \\
&= (1-x^2) \frac{d^m}{dx^m} \frac{d^2 P}{dx^2} - 2mx \frac{d^{m-1}}{dx^{m-1}} \frac{d^2 P}{dx^2} - m(m+1) \frac{d^{m-2}}{dx^{m-2}} \frac{d^2 P}{dx^2} \\
&= (1-x^2) \frac{d^m}{dx^m} \frac{d^2 P}{dx^2} - 2mx \frac{d^m}{dx^m} \frac{dP}{dx} - m(m+1) \frac{d^m}{dx^m} P \\
&= (1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right) - 2mx \frac{d}{dx} \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right) - m(m+1) \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right)
\end{aligned}$$

onde usamos  $\frac{d^{m-1}}{dx^{m-1}} \frac{d^2 P}{dx^2} = \frac{d^m}{dx^m} \frac{dP}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{d^m P}{dx^m}$ , etc. Para o segundo termo encontramos:

$$\begin{aligned}
\frac{d^m}{dx^m} \left[ -2x \frac{dP}{dx} \right] &= fg^m + mf^1 g^{m-1} \\
&= -2x \frac{d^m}{dx^m} \frac{dP}{dx} - 2m \frac{d^{m-1}}{dx^{m-1}} \frac{dP}{dx} \\
&= -2x \frac{d}{dx} \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right) - 2m \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right)
\end{aligned}$$

com as mesmas simplificações. Substituindo esses termos na equação inicial, tem-se

$$\begin{aligned}
&\frac{d^m}{dx^m} \left[ (1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + l(l+1)P \right] \\
&= \frac{d^m}{dx^m} \left[ (1-x^2) \frac{d^2 P}{dx^2} \right] + \frac{d^m}{dx^m} \left[ -2x \frac{dP}{dx} \right] + l(l+1) \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right) \\
&= (1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right) - \underbrace{\text{tipo } 12mx \frac{d}{dx} \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right)} - \underbrace{\text{tipo } 2m(m+1) \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right)} \\
&\quad - \underbrace{\text{tipo } 12x \frac{d}{dx} \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right)} - \underbrace{\text{tipo } 22m \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right)} + \underbrace{\text{tipo } 2l(l+1) \left( \frac{d^m P}{dx^m} \right)} \\
&= 0
\end{aligned}$$

Reagrupando os termos, encontra-se

$$\begin{aligned}
& \frac{d^m}{dx^m} \left[ (1-x^2) \frac{d^2 P_l}{dx^2} - 2x \frac{dP_l}{dx} + l(l+1) P_l \right] \\
&= (1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{d^m P_l}{dx^m} \right) - 2(m+1)x \frac{d}{dx} \left( \frac{d^m P_l}{dx^m} \right) \\
&\quad + [l(l+1) - m(m+1)] \left( \frac{d^m P_l}{dx^m} \right) \\
&= 0
\end{aligned}$$

É claro que  $\frac{d^m P_l}{dx^m}$  vai depender do valor de  $m$  que estivermos considerando. Para enfatizar esta dependência, vamos fazer a seguinte substituição:

$$\frac{d^m P_l}{dx^m} = (1-x^2)^p P_l^m, \text{ para } p = -\frac{m}{2}. \quad (4.59)$$

a equação anterior torna-se

$$\begin{aligned}
(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} \left( (1-x^2)^{-m/2} P_l^m \right) - 2(m+1)x \frac{d}{dx} \left( (1-x^2)^{-m/2} P_l^m \right) \\
+ [l(l+1) - m(m+1)] \left( (1-x^2)^{-m/2} P_l^m \right) = 0
\end{aligned} \quad (4.60)$$

Usando aquela definição, podemos calcular as derivadas primeira e segunda indicadas na expressão acima. Assim:<sup>12</sup>

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dx} \left( \frac{d^m P_l}{dx^m} \right) &= \frac{d}{dx} \left[ (1-x^2)^{-m/2} P_l^m \right] \\
&= (1-x^2)^{-m/2} \left[ \frac{dP_l^m}{dx} + \frac{mx}{(1-x^2)} P_l^m \right] \\
\frac{d^2}{dx^2} \left( \frac{d^m P_l}{dx^m} \right) &= (1-x^2)^{-m/2} \left\{ \frac{d^2 P_l^m}{dx^2} + \frac{2mx}{(1-x^2)} \frac{dP_l^m}{dx} \right. \\
&\quad \left. + \left[ \frac{2m \left( \frac{m}{2} + 1 \right) x}{(1-x^2)^2} + \frac{m}{(1-x^2)} \right] P_l^m \right\}
\end{aligned} \quad (4.61)$$

---

<sup>12</sup>Faça estes cálculos.

Substituindo estas expressões na equação (??), obtemos

$$\begin{aligned}
 & (1-x^2) \left\{ \frac{d^2 P_l^m}{dx^2} + \frac{2mx}{(1-x^2)} \frac{dP_l^m}{dx} + \left( \frac{2m(\frac{m}{2}+1)x^2}{(1-x^2)^2} + \frac{m}{(1-x^2)} \right) P_l^m \right\} \\
 & - 2(m+1)x \left( \frac{dP_l^m}{dx} + \frac{mx}{(1-x^2)} P_l^m \right) + [l(l+1) - m(m+1)] P_l^m \\
 & = (1-x^2) \frac{d^2 P_l^m}{dx^2} + \underbrace{12mx \frac{dP_l^m}{dx}} + \underbrace{2 \frac{m^2 x^2}{(1-x^2)} P_l^m} + \underbrace{3 \frac{2mx^2}{(1-x^2)} P_l^m} + \underbrace{4m P_l^m} \\
 & - \underbrace{12mx \frac{dP_l^m}{dx}} - \underbrace{2x \frac{dP_l^m}{dx}} - \underbrace{2 \frac{2m^2 x^2}{(1-x^2)} P_l^m} - \underbrace{3 \frac{2mx^2}{(1-x^2)} P_l^m} + l(l+1) P_l^m - m^2 P_l^m - \underbrace{4m P_l^m} \\
 & = (1-x^2) \frac{d^2 P_l^m}{dx^2} - \frac{m^2 x^2}{(1-x^2)} P_l^m - 2x \frac{dP_l^m}{dx} + l(l+1) P_l^m - m^2 P_l^m = 0
 \end{aligned}$$

e, finalmente,

$$(1-x^2) \frac{d^2 P_l^m}{dx^2} - 2x \frac{dP_l^m}{dx} + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \right] P_l^m = 0 \quad (4.62)$$

Podemos notar que esta equação é exatamente igual à Eq. (4.58), para a qual procuramos as soluções. Isto significa que  $P_l^m$  são soluções dessa equação e, para simplificar nossa tarefa, já sabemos como obtê-las a partir dos polinômios de Legendre, já estudados nesta seção; isto é

$$\frac{d^m P_l}{dx^m} = (1-x^2)^{-m/2} P_l^m \quad (4.63)$$

ou

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m P_l}{dx^m} \quad (4.64)$$

**Remark 9** *É importante observar que, nas equações acima, a ordem  $m$  dos polinômios associados está restrita apenas a valores positivos ou zero. Na verdade deveríamos ter usado a notação*

$$P_l^{|m|}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \quad (4.65)$$

*uma vez que não tem sentido uma derivada de ordem negativa. É fácil também notar que os valores de  $|m|$  estão restritos ao intervalo*<sup>13</sup>

$$|m| \leq l \quad (4.66)$$

---

<sup>13</sup>Por que?

o que implica nos valores

$$-l \leq m \leq l \quad (4.67)$$

para o número quântico magnético.

As funções  $P_l^m(x)$  são na verdade as soluções  $\Theta$  da equação (4.82), exceto por um fator constante (multiplicativo) que vem da normalização de  $P_l^m(x)$ . Por exemplo, podemos mostrar que<sup>14</sup>

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx = \begin{cases} 0, & \text{se } l \neq l' \\ \frac{2}{(2l+1)} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}, & \text{se } l = l'. \end{cases} \quad (4.68)$$

Usando este resultado, obtemos a constante de normalização da parte da função de onda que depende da variável  $\theta$ ; isto é<sup>15</sup>

$$\Theta_l^m(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) \quad (4.69)$$

que nos dá

$$\int_0^\pi |\Theta_l^m(\theta)|^2 \sin\theta d\theta = 1$$

a condição de normalização.

Com isto, encerra-se a discussão das soluções das equações nas variáveis angulares. Um comentário adicional sobre estas soluções, refere-se à Eq. (4.72), que é a equação para as funções  $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ . Estas funções, quando substituídas as funções  $\Theta$  e  $\Phi$  normalizadas, são conhecidas como *harmônicos esféricos*. Uma expressão para os harmônicos pode ser obtida (o fator de normalização par  $\Phi$  é  $1/\sqrt{2\pi}$ ):

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \zeta \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta) \quad (4.70)$$

onde

$$\zeta = \begin{cases} (-1)^m, & \text{se } m \geq 0 \\ 1, & \text{se } m < 0 \end{cases} \quad (4.71)$$

Alguns exemplos dos harmônicos esféricos são dados a seguir:

$$\begin{aligned} Y_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} & Y_{2,0} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{1,0} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta & Y_{2,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\phi} \sin\theta \\ Y_{1,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\phi} \sin\theta & Y_{2,\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\phi} \sin^2\theta \end{aligned}$$

<sup>14</sup>Novamente devemos considerar  $m \equiv |m|$ .

<sup>15</sup>Voce ainda lembra da mudança que fizemos lá inicio,  $x = \cos\theta$ ?

Deixaremos outros comentários para a próxima seção, quando tratarmos do método de solução através de operadores.

#### 4.2.2 Método de operadores

Nosso objetivo aqui é resolver a equação discutida da seção anterior pelo método de operadores. Muitas propriedades físicas destas soluções, que foram omitidas naquela seção, serão abordadas aqui.

Seja a equação, cujas soluções estamos interessados,

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi) \quad (4.72)$$

que representa a parte angular da função de onda  $u(r, \theta, \phi)$ , solução da equação de Schrödinger [Eq. (4.3)].

Como mostramos anteriormente [Eq. (4.82)], a Eq.(4.72) é equivalente a um sistema de equações de autovalores para  $L^2$  e  $L_z$ , ou seja,

$$L^2 Y_{\lambda, m}(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 Y_{\lambda, m}(\theta, \phi) \quad (4.73)$$

$$L_z Y_{\lambda, m}(\theta, \phi) = m \hbar Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)$$

Do mesmo modo que procedemos para o caso do oscilador unidimensional, vamos partir com a definição de dois operadores, que serão úteis na nossa discussão. São eles:

$$L_+ = L_x + iL_y \quad (4.74)$$

$$L_- = L_x - iL_y$$

onde  $L_x$  e  $L_y$  são as componentes  $x$  e  $y$  do momento angular. De (4.29) encontramos as relações de comutação entre  $L^2$  e  $L_{\pm}$ , isto é:

$$[L^2, L_{\pm}] = 0 \quad (4.75)$$

uma vez que  $L^2$  comuta com ambos,  $L_x$  e  $L_y$ .

Como é uma propriedade geral dos operadores que comutam entre si, se  $Y_{\lambda, m}$  é uma autofunção de  $L^2$  pertencente ao autovalor  $\lambda \hbar^2$ , então  $L_+ Y_{\lambda, m}$  e  $L_- Y_{\lambda, m}$  é também uma autofunção de  $L^2$  pertencendo ao mesmo autovalor. De fato, podemos demonstrar isso, aplicando a ambos os membros da primeira equação (4.82), o operador  $L_+$  :

$$L_+ L^2 Y_{\lambda, m}(\theta, \phi) = \lambda \hbar^2 L_+ Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)$$

ou

$$L^2 (L_+ Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)) = \lambda \hbar^2 (L_+ Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)) \quad (4.76)$$

Então  $L_+ Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)$  é uma autofunção de  $L^2$  pertencente ao mesmo autovalor  $\lambda \hbar^2$ . De maneira idêntica, podemos demonstrar para  $L_- Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)$ .

Por outro lado, podemos mostrar que  $L_{\pm} Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)$  são também autofunções de  $L_z$ , embora pertencentes a diferentes autovalores. Neste sentido, precisamos da relação de comutação entre esses operadores. Para  $L_+$  temos:

$$\begin{aligned} [L_z, L_+] &= [L_z, L_x] + i[L_z, L_y] \\ &= i\hbar L_y + \hbar L_x \\ &= \hbar(L_x + iL_y) \end{aligned}$$

onde usamos (4.27) e (4.74). Assim,

$$[L_z, L_+] = \hbar L_+ \quad (4.77)$$

Da mesma forma, temos para  $L_-$ :

$$[L_z, L_-] = -\hbar L_- \quad (4.78)$$

Numa forma compacta, podemos escrever:

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm} \quad (4.79)$$

Aplicando agora o operador  $L_+$  à segunda equação de (4.82) encontramos [usando (4.79)]:

$$L_+ L_z Y_{\lambda, m}(\theta, \phi) = m \hbar L_+ Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)$$

ou

$$(L_z L_+ - \hbar L_+) Y_{\lambda, m}(\theta, \phi) = m \hbar L_+ Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)$$

e finalmente

$$L_z [L_+ Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)] = (m + 1) \hbar [L_+ Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)] \quad (4.80)$$

como havíamos antecipado. Analogamente,

$$L_z [L_- Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)] = (m - 1) \hbar [L_- Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)]$$

Numa forma geral

$$L_z [L_{\pm} Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)] = (m \pm 1) \hbar [L_{\pm} Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)] \quad (4.81)$$

de onde se vê que  $L_{\pm} Y_{\lambda, m}(\theta, \phi)$  são autofunções de  $L_z$  pertencentes ao autovalor  $(m \pm 1) \hbar$ , respectivamente. Esses autovalores estão aumentados de uma unidade de  $\hbar$  para as autofunções  $L_+ Y_{\lambda, m}$ , ou diminuídos da mesma quantidade para as autofunções  $L_- Y_{\lambda, m}$ . Por esta razão costuma-se

denominar  $L_+$  e  $L_-$  de operadores *levantamento* e *rebaixamento*, respectivamente. Com estes operadores podemos gerar um conjunto de autoestados de  $L^2$ , que correspondem a diferentes autovalores de  $L_z$ ; é evidente que este conjunto de autoestados de  $L^2$  é degenerado, uma vez que todos eles, com o mesmo valor de  $\lambda$ , possuem a mesma energia. De fato, a equação radial (4.102), resultante da separação de variáveis da equação de Schrödinger, mostra que a energia depende somente do valor total do momento angular e, assim, todos os estados com o mesmo valor de  $\lambda$  possuem a mesma energia.

Prosseguindo, vamos calcular os possíveis valores de  $\lambda$  e  $m$ . Para isto, partimos das equações

$$\begin{aligned} L^2 Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) &= \lambda \hbar^2 Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) \\ &\text{e} \\ L_z Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) &= m \hbar Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (4.82)$$

Aplicando  $L_z$  à segunda equação, encontramos

$$\begin{aligned} L_z L_z Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) &= m \hbar L_z Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) \\ &\text{ou} \\ L_z^2 Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) &= m^2 \hbar^2 Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (4.83)$$

Subtraindo (4.82) de (4.83), tem-se

$$(L^2 - L_z^2) Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) = (\lambda - m^2) \hbar^2 Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) \quad (4.84)$$

Mas,  $L^2 - L_z^2 = L_x^2 + L_y^2$  e assim

$$(L_x^2 + L_y^2) Y_{\lambda,m}(\theta, \phi) = (\lambda - m^2) \hbar^2 Y_{\lambda,m}(\theta, \phi)$$

Ora,  $L_x^2$  e  $L_y^2$  são os quadrados dos operadores hermitianos  $L_x$  e  $L_y$  e, portanto, seus valores médios, como podemos mostrar, são sempre positivos. Daí concluímos que

$$(\lambda - m^2) \hbar^2 \geq 0$$

e, então

$$\begin{aligned} m^2 &\leq \lambda \\ &\text{ou} \\ -\lambda &\leq m \leq \lambda \end{aligned} \quad (4.85)$$

A equação acima estabelece que existe um valor máximo e mínimo para  $m$ . Se  $l$  for o valor máximo de  $m$ , para um dado  $\lambda$ , então:

$$L_+ Y_{\lambda,l}(\theta, \phi) = 0 \quad (4.86)$$

pois, se não fosse assim existiria um autovalor de  $L_z$  igual a  $(l+1)\hbar$  [ver Eq.(4.80)], contrariando nossa suposição de que  $l$  é o valor máximo de  $m$ . Aplicando  $L_-$  na Eq.(4.86) o resultado é evidentemente nulo. Então

$$L_- L_+ Y_{\lambda, l}(\theta, \phi) = 0$$

Substituindo-se as expressões  $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ , obtem-se

$$\begin{aligned} (L_x - iL_y)(L_x + iL_y)Y_{\lambda, l}(\theta, \phi) &= 0 \\ \text{ou} \\ \left[ L_x^2 + L_y^2 + i\equiv [L_x, L_y] = i\hbar L_z \underbrace{(L_x L_y - L_y L_x)} \right] Y_{\lambda, l}(\theta, \phi) &= 0 \\ \text{ou} \\ \left[ = L^2 - L_z^2 \underbrace{L_x^2 + L_y^2} - \hbar L_z \right] Y_{\lambda, l}(\theta, \phi) &= 0 \\ \text{ou} \\ [L^2 - L_z^2 - \hbar L_z] Y_{\lambda, l}(\theta, \phi) &= 0 \quad (4.87) \end{aligned}$$

De (4.82), obtem-se

$$\lambda\hbar^2 - l^2\hbar^2 - l\hbar^2 = 0$$

ou

$$\lambda = l(l+1) \quad (4.88)$$

onde  $l$  é o máximo valor de  $m$  para um dado  $\lambda$ . De maneira similar, podemos mostrar que o menor valor de  $m$  é  $-l$ .

Assim sendo, partindo do maior (menor) valor de  $m$ , podemos atingir o menor (maior) valor de  $m$  e, então, geramos toda a série de valores  $m$ , correspondente ao valor de  $\lambda$  dado por (4.88). Esta operação envolve  $(2l+1)$  passos unitários, que representam os  $(2l+1)$  estados do espectro de  $L_z$ , para um dado valor de  $\lambda$ , conforme a figura abaixo.

Isto equivale a dizer que  $2l+1 = k$ , onde  $k$  é um inteiro. Esta condição implica em<sup>16</sup>

$$l - k = -l$$

ou

$$l = \frac{k}{2} \quad (4.89)$$

O valor máximo de  $m$  pode então ser um número inteiro (se  $k$  for um número par) ou um múltiplo ímpar de  $1/2$  (se  $k$  for um número ímpar).

Aqui cabe um comentário importante. Quando resolvemos a equação para  $\Phi$  com as condições de contorno apropriadas, encontramos que a componente  $z$  do momento angular era igual a  $m\hbar$ , onde  $m$  era um número

<sup>16</sup>Partindo de  $l$  e subtraindo  $k$  passos unitários chegamos em  $-l$ . Veja figura acima.

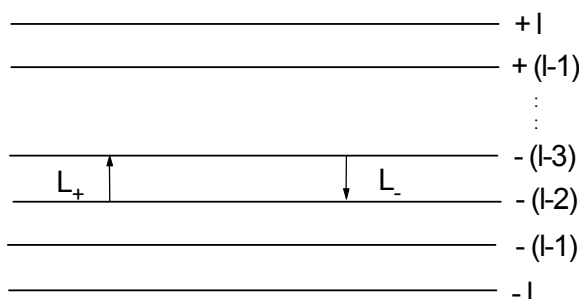


FIGURE 4.3.

inteiro [ver. Eq.(4.16)]. Usando o método de operadores que envolve somente as propriedades de comutação dos operadores  $L$ 's, o valor de  $m$  pode ser, ou um número inteiro, ou semi-inteiro. (A possibilidade de  $m$  ser um semi-inteiro será discutida quando estudarmos o spin).

O resultado que obtivemos da solução da equação diferencial é que o momento angular, originando da física clássica dá valores inteiros para  $m$ . Existem, todavia, valores possíveis de  $m$  que não podem ser encontrados da transição do problema clássico para o quântico, via equação diferencial, mas podem ser encontrados pelo método dos operadores: estes valores são semi-inteiros.

Resumindo, para um potencial esfericamente simétrico, o momento angular total é dado por  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ , onde  $l$  pode ser um número inteiro ou semi-inteiro. Os estados são degenerados: para cada estado de momento angular total  $l$ , existem  $(2l+1)$  valores de  $L_z$  com o mesmo valor da energia.

#### Autofunções de $L^2$ e $L_z$

Obtidos os autovalores de  $L^2$  e  $L_z$ , pelo método de operadores, nossa tarefa agora é determinar suas autofunções pelo mesmo método. Em primeiro lugar, vamos especificar os operadores  $L_{\pm}$  em coordenadas esféricas. De (4.20) é fácil concluirmos que:

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \pm i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (4.90)$$

Substituindo-se agora esta expressão em (4.86), obtem-se<sup>17</sup>

$$L_+ Y_{l,l}(\theta, \phi) \equiv \hbar e^{+i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) Y_{l,l}(\theta, \phi) = 0 \quad (4.91)$$

Podemos determinar, previamente, a dependência em  $\phi$  de  $Y_{l,l}$ , isto é,  $Y_{l,l}(\theta, \phi) = e^{il\phi} P_l^l(\theta)$  [ver Eq.(4.16)]. Tendo feito isto, substituímos em (4.91) e obtemos uma equação para  $P_l^l(\theta)$ :

$$\hbar e^{i(l+1)\phi} \left( \frac{dP_l^l(\theta)}{d\theta} - l \cot \theta P_l^l(\theta) \right) = 0 \quad (4.92)$$

para  $l$  inteiro. Desta equação

$$\frac{dP_l^l(\theta)}{d\theta} = l \cot \theta P_l^l(\theta)$$

$$\frac{dP_l^l(\theta)}{P_l^l(\theta)} = l \cot \theta d\theta$$

após integrar, obtem-se<sup>18</sup>

$$\ln P_l^l(\theta) = l \int \cot \theta d\theta = l \ln(\sin \theta)$$

ou

$$P_l^l(\theta) = \sin^l \theta \quad (4.93)$$

Podemos também gerar as outras autofunções correspondentes ao momento total  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ , com outros autovalores de  $L_z$ , pelas aplicações sucessivas do operador  $L_-$  a  $Y_{l,l}$ . Por exemplo<sup>19</sup>

$$\begin{aligned} Y_{l,l-1}(\theta, \phi) &= L_- Y_{l,l}(\theta, \phi) \\ &= e^{-i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) (e^{il\phi} \sin^l \theta) \end{aligned}$$

ou

$$Y_{l,l-1}(\theta, \phi) = e^{i(l-1)\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + l \cot \theta \right) (\sin^l \theta) \quad (4.94)$$

Por outro lado, a identidade

$$\left( \frac{\partial}{\partial \theta} + l \cot \theta \right) f(\theta) = \frac{1}{\sin^l \theta} \frac{d}{d\theta} [\sin^l \theta f(\theta)] \quad (4.95)$$

<sup>17</sup>Note que estamos designando  $Y_{\lambda,l}$  como  $Y_{l,l}$ , onde  $\lambda = \sqrt{l(l+1)}$ , por comodidade.

<sup>18</sup>Omitimos a constante de integração, pois devemos obtê-la da condição de normalização em cada caso.

<sup>19</sup>Nesta equação, e nas demais, omitimos todas as constantes multiplicativas.

vale para qualquer função  $f(\theta)$ , como podemos constatar. Assim sendo,

$$\begin{aligned} Y_{l,l-1}(\theta, \phi) &= e^{i(l-1)\phi} \left\{ \frac{1}{\text{sen}^l \theta} \frac{d}{d\theta} (\text{sen}^l \theta \times \text{sen}^l \theta) \right\} \\ &= e^{i(l-1)\phi} \left\{ \frac{1}{\text{sen}^l \theta} \frac{d}{d\theta} (\text{sen}^{2l} \theta) \right\} \end{aligned} \quad (4.96)$$

Para  $Y_{l,l-2}$ , temos

$$\begin{aligned} Y_{l,l-2}(\theta, \phi) &= L_- Y_{l,l-1}(\theta, \phi) \\ &= e^{-i\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left( e^{i(l-1)\phi} \left( \frac{1}{\text{sen}^l \theta} \frac{d}{d\theta} (\text{sen}^{2l} \theta) \right) \right) \\ &= e^{i(l-2)\phi} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} + (l-1) \cot \theta \right) \left( \frac{1}{\text{sen}^l \theta} \frac{d}{d\theta} (\text{sen}^{2l} \theta) \right) \end{aligned}$$

usando (4.95)

$$\begin{aligned} Y_{l,l-2}(\theta, \phi) &= e^{i(l-2)\phi} \left( \frac{1}{\text{sen}^{l-1} \theta} \frac{d}{d\theta} \right) \left( \text{sen}^{l-1} \theta \frac{1}{\text{sen}^l \theta} \frac{d}{d\theta} (\text{sen}^{2l} \theta) \right) \\ &= e^{i(l-2)\phi} \left( \frac{1}{\text{sen}^{l-1} \theta} \frac{d}{d\theta} \right) \left( \frac{1}{\text{sen} \theta} \frac{d}{d\theta} (\text{sen}^{2l} \theta) \right) \end{aligned} \quad (4.97)$$

Introduzindo a variável  $x = \cos \theta \rightarrow \frac{d}{d\theta} = -\text{sen} \theta \frac{d}{dx} = -(1-x^2)^{1/2} \frac{d}{dx}$ .  
Substituindo-se nas Eqs.(4.96) e (4.97), obtem-se

$$\begin{aligned} Y_{l,l-1}(\theta, \phi) &= (-1) e^{i(l-1)\phi} \frac{1}{\text{sen}^l \theta} \left( \text{sen} \theta \frac{d}{dx} \right) \text{sen}^{2l} \theta \\ &= (-1) e^{i(l-1)\phi} \frac{1}{(1-x^2)^{(l-1)/2}} \frac{d}{dx} (1-x^2)^l \end{aligned} \quad (4.98)$$

Da mesma forma

$$Y_{l,l-2}(\theta, \phi) = (-1)^2 e^{i(l-2)\phi} \frac{1}{(1-x^2)^{(l-2)/2}} \frac{d^2}{dx^2} (1-x^2)^l \quad (4.99)$$

De um modo geral

$$Y_{l,l-j}(\theta, \phi) = (-1)^j e^{i(l-j)\phi} \frac{1}{(1-x^2)^{(l-j)/2}} \frac{d^j}{dx^j} (1-x^2)^l \quad (4.100)$$

Fazendo  $l-j \equiv m$  ( $j = l-m$ ) obtemos

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^{l-m} e^{im\phi} \frac{1}{(1-x^2)^{m/2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (1-x^2)^l \quad (4.101)$$

As funções  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  são chamadas de harmônicos esféricos (ver seção anterior). As funções

$$P_l^m(\theta) = (-1)^{l-m} \frac{1}{(1-x^2)^{m/2}} \frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}} (1-x^2)^l$$

são chamados polinômios associados de Legendre. Exceto por uma constante de normalização

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = e^{im\phi} P_l^m(\theta)$$

como vimos na seção anterior. As funções normalizadas são mostradas em (4.70). Mais tarde voltaremos a discutir outros detalhes das soluções angulares. A seguir, discutiremos as soluções da parte radial da equação de Schrödinger para um potencial central.

### 4.3 Solução da equação radial

Nas seções anteriores, discutimos os pontos comuns a todos os potenciais com simetria esférica, resultando na solução envolvendo as variáveis angulares,  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ , da equação de Schrödinger, dada por (4.8), cuja solução completa, obtida a partir da separação das variáveis, envolve também uma função que depende da variável esférica  $r$ . Como vimos na Eq.(4.102), esta equação satisfaz a equação radial, dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) + \left( \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) - E \right) R(r) = 0 \quad (4.102)$$

onde substituímos  $\lambda = l(l+1)$ , obtido na seção anterior.

É evidente que a equação acima só pode ser resolvida, especificando-se a forma do potencial  $V(r)$ , embora nada nos impeça de fazermos algumas conjecturas a respeito das soluções que devemos esperar.

Inicialmente, vamos reescrever a Eq.(4.102), expandindo os operadores diferenciais. Isto é:

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R(r) - \frac{2m}{\hbar^2} \left( V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - E \right) R(r) = 0 \quad (4.103)$$

É conveniente introduzirmos a função

$$\chi(r) = r R(r) \quad (4.104)$$

em (4.103). Fazendo-se esta substituição, obtem-se

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \frac{\chi(r)}{r} - \frac{2m}{\hbar^2} \left( V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - E \right) \frac{\chi(r)}{r} = 0 \quad (4.105)$$

Mas,

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \frac{\chi(r)}{r} &= \frac{d^2}{dr^2} \left( \frac{\chi(r)}{r} \right) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \left( \frac{\chi(r)}{r} \right) \\
 &= \frac{1}{r} \frac{d^2 \chi}{dr^2} - 1 \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{d\chi}{dr}} + 2 \underbrace{\frac{2\chi}{r^3}} - 1 \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{d\chi}{dr}} \\
 &\quad + 1 \underbrace{\frac{2}{r^2} \frac{d\chi}{dr}} - 2 \underbrace{\frac{2\chi}{r^3}} \\
 &= \frac{1}{r} \frac{d^2 \chi}{dr^2}
 \end{aligned} \tag{4.106}$$

Logo,

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) \frac{\chi(r)}{r} = 0$$

ou

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) \chi(r) = 0 \tag{4.107}$$

Note que esta equação é muito parecida com uma equação em uma dimensão, exceto que o potencial  $V(r)$  é alterado pela adição de uma barreira centrífuga repulsiva, isto é:

$$V(r) \rightarrow V_{ef}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \tag{4.108}$$

e que a variável  $r$  não toma valores negativos, como a variável  $x$  no caso unidimensional, sendo seu domínio  $0 \leq r < \infty$ . Este fato tem como consequência, devido à necessidade da função de onda permanecer finita em todo o domínio da variável  $r$ , a exigência de que

$$\chi(0) = 0 \tag{4.109}$$

o que de outra forma nos levaria a  $R(0) \rightarrow \infty$ , conforme Eq. (4.104).

Na realidade, esta condição é quase sempre verificada na prática, mesmo para um campo que apresenta singularidade na origem, como é o caso do átomo de hidrogênio, que estudaremos mais tarde.

Primeiramente, vamos analisar as soluções da equação radial próximas da origem ( $r \rightarrow 0$ ). Nestas<sup>20</sup> circunstâncias, podemos desprezar  $V(r)$  em comparação com o termo centrífugo ( $\sim \frac{1}{r^2}$ ). Assim sendo, a Eq. (4.107) reduz-se, nas proximidades da origem, a

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi(r) = 0, \quad (r \rightarrow 0) \tag{4.110}$$

---

<sup>20</sup> Estamos supondo, aqui, que os potenciais satisfaçam, para  $r \rightarrow 0$ ,  $\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$ , exceto para o caso particular do potencial Coulombiano,

para estados com  $l \neq 0$ . Supondo-se, para esse caso, soluções do tipo

$$\chi(r) \sim r^s \quad (4.111)$$

e substituindo-se em (4.110), encontra-se

$$s(s-1)r^{s-2} - \frac{l(l+1)}{r^2}r^s = 0$$

$$s(s-1)r^{s-2} - l(l+1)r^{s-2} = 0$$

ou

$$s(s-1) - l(l+1) = 0$$

que, resolvida para  $s$  nos dá

$$\begin{cases} s = l + 1 \\ s = -l \end{cases} \quad (4.112)$$

A solução geral de (4.110) será então

$$\chi(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l} \quad (4.113)$$

Como  $l \geq 0$ , a condição (4.109) nos obriga a fazer  $B \equiv 0$ , nesta solução. Logo, para todos os estados, com exceção daqueles com  $l = 0$ ,  $\chi(r) \sim r^{l+1}$  e, conseqüentemente,  $R(r) \sim r^l$ , próximo da origem. A solução que se comporta desta maneira é conhecida como solução *regular*, enquanto que a outra, é a solução *irregular*.<sup>21</sup>

Para  $r$  grande, vamos considerar que o potencial se anule nessas condições e a equação radial se reduz a

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} - \frac{2mE}{\hbar^2}\chi(r) = 0, \quad (r \rightarrow \infty) \quad (4.114)$$

As soluções desta equação são do tipo oscilatória ou exponenciais reais, dependendo se  $E$  é positivo ou negativo, respectivamente. É evidente que essas soluções serão aceitáveis, fisicamente, se a condição de normalização for satisfeita, isto é:

$$\begin{aligned} \int |u(r, \theta, \phi)|^2 d^3r &= \int_0^\infty r^2 dr \int d\Omega |R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 = 1 \\ &= \int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr = 1 \underbrace{\int d\Omega |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2}_{2} = 1 \end{aligned}$$

---

<sup>21</sup>Para os estados  $l = 0$ , o potencial não pode ser desprezado quando fazemos  $r \rightarrow 0$ , e uma investigação em separado é necessária para se obter o comportamento da função de onda próximo da origem.

Como já vimos,  $\int d\Omega |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 = 1$ , restando portanto

$$\int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr = 1$$

ou

$$\int_0^\infty |\chi(r)|^2 dr = 1 \quad (4.115)$$

de modo que  $\chi(r)$  deve se anular para  $r \rightarrow \infty$ . Desta maneira, devemos desprezar soluções com exponenciais crescentes. Por exemplo, se estivermos analisando o movimento para  $E < 0$  ( $E = -|E|$ ) então, fazendo-se a substituição

$$\kappa^2 = -\frac{2m|E|}{\hbar^2} \quad (4.116)$$

a solução assintótica aceitável será da forma

$$\chi(r) \sim e^{-\kappa r} \quad (4.117)$$

uma vez que a outra solução na Eq. (4.114), isto é,  $\chi(r) \sim e^{\kappa r}$ , não satisfaz à condição de que  $\chi(\infty) = 0$ . Por outro lado, para  $E > 0$  ( $E = |E|$ ), fazendo-se a substituição

$$k^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2} \quad (4.118)$$

a solução será combinação linear de  $e^{ikr}$  e  $e^{-ikr}$ , de tal modo que a combinação apropriada seja determinada pela exigência de que a solução assintótica se una de modo contínuo à solução que é regular na origem.

Após estas considerações iniciais sobre a natureza das soluções da equação radial, analisaremos alguns problemas para os quais  $V(r)$  são relativamente simples.

#### 4.3.1 A partícula livre em três Dimensões: coordenadas esféricas

Embora a equação de Schrödinger para uma partícula livre seja mais facilmente resolvida em coordenadas retangulares – cuja é prontamente separável, dando como solução  $u(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$ , correspondentes à partícula com energia  $E = \frac{p^2}{2m}$  – podemos também considerá-la como um caso particular de um potencial esféricamente simétrico, onde  $V(r) = 0$ , para todo  $r$ . A equação de Schrödinger para a partícula livre, expressa em coordenadas esféricas polares, é obtida, fazendo-se  $V(r) = 0$  em (4.8). Para a parte radial, obtem-se de (4.107):

$$\frac{d^2\chi(r)}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi(r) = 0 \quad (4.119)$$

onde usamos (4.118), uma vez que só existem soluções para  $E > 0$ .

Como o sistema possui simetria esférica, o conjunto completo de soluções é da forma

$$u(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \equiv \frac{\chi(r)}{r} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (4.120)$$

onde  $Y_{l,m}$  são os harmônicos esféricos discutidos anteriormente. Resta-nos portanto determinarmos as funções  $\chi(r)$  que são soluções da Eq. (4.119). Das discussões iniciais desta seção, devemos lembrar que as funções  $\chi(r)$  devem satisfazer à condição

$$\chi(r) \rightarrow 0, \quad r \rightarrow 0 \quad (4.121)$$

para que  $R(r)$  seja finito na origem. Uma mudança de variável em (4.119)  $r \rightarrow \rho = kr$  resulta

$$\frac{d^2 \chi(\rho)}{d\rho^2} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) \chi(\rho) = 0 \quad (4.122)$$

Como vimos anteriormente, a condição (4.121) implica num comportamento de  $\chi$  da forma

$$\begin{cases} \chi(r) \sim r^{l+1} \\ \text{ou} \\ \chi(\rho) \sim \rho^{l+1} \end{cases} \quad (4.123)$$

nas proximidades da origem.

Inicialmente vamos considerar o caso em que  $l = 0$ . Rotulando convenientemente a função  $\chi \rightarrow \chi_{k,l}$  como sugere a Eq. (4.119), encontra-se a equação satisfeita por  $\chi_{k,0}$ , isto é

$$\frac{d^2 \chi_{k,0}}{dr^2} + k^2 \chi_{k,0} = 0$$

cuja solução regular na origem é

$$\chi_{k,0} = \text{sen } kr \quad (4.124)$$

e a solução irregular

$$\chi_{k,0} = \text{cos } kr \quad (4.125)$$

Para  $l \neq 0$ , vamos supor uma solução do tipo

$$\chi_{k,l} = r^{l+1} w_{k,l} \quad (4.126)$$

Substituindo (4.126) em (4.119), mas antes calculando as derivadas,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} (r^{l+1} w_{k,l}) &= (l+1) r^l w_{k,l} + r^{l+1} \frac{dw_{k,l}}{dr} \\ \frac{d^2}{dr^2} (r^{l+1} w_{k,l}) &= l(l+1) r^{l-1} w_{k,l} + 2(l+1) r^l \frac{dw_{k,l}}{dr} + r^{l+1} \frac{d^2 w_{k,l}}{dr^2} \end{aligned}$$

encontramos

$$r^{l+1} \frac{d^2 w_{k,l}}{dr^2} + 2(l+1) r^l \frac{dw_{k,l}}{dr} + k^2 r^{l+1} w_{k,l} = 0$$

que, dividindo tudo por  $r^{l+1}$ , obtem-se

$$\frac{d^2 w_{k,l}}{dr^2} + \frac{2(l+1)}{r} \frac{dw_{k,l}}{dr} + k^2 w_{k,l} = 0 \quad (4.127)$$

Derivando esta equação em relação a  $r$

$$\frac{d^3 w_{k,l}}{dr^3} + \frac{2(l+1)}{r} \frac{d^2 w_{k,l}}{dr^2} + \left( k^2 - \frac{2(l+1)}{r^2} \right) \frac{dw_{k,l}}{dr} = 0$$

e fazendo as substituições

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dw_{k,l}}{dr} = r w_{k,l+1} \\ \frac{d^2 w_{k,l}}{dr^2} = r \frac{dw_{k,l+1}}{dr} + w_{k,l+1} \\ \frac{d^3 w_{k,l}}{dr^3} = r \frac{d^2 w_{k,l+1}}{dr^2} + 2 \frac{dw_{k,l+1}}{dr} \end{array} \right. \quad (4.128)$$

encontramos

$$\begin{aligned} r \frac{d^2 w_{k,l+1}}{dr^2} + 2 \frac{dw_{k,l+1}}{dr} + \frac{2(l+1)}{r^2} \left( r \frac{dw_{k,l+1}}{dr} + w_{k,l+1} \right) \\ + \left( k^2 - \left( \frac{2(l+1)}{r^2} \right) \right) r w_{k,l+1} = 0 \end{aligned}$$

ou

$$\frac{d^2 w_{k,l+1}}{dr^2} + \frac{2(l+1)}{r} \frac{dw_{k,l+1}}{dr} + k^2 w_{k,l+1} = 0 \quad (4.129)$$

Esta equação é exatamente igual à Eq. (4.127), quando fazemos  $l \rightarrow l+1$ . Assim, as funções sucessivas  $w_{k,l}$  estão relacionadas entre si, através da relação (4.128), isto é,

$$w_{k,l+1} = \frac{1}{r} \frac{dw_{k,l}}{dr} \quad (4.130)$$

É possível então obter todas as  $w_{k,l}$  a partir de  $w_{k,0}$ , como veremos a seguir:

$$w_{k,1} = \frac{1}{r} \frac{dw_{k,0}}{dr}$$

$$w_{k,2} = \frac{1}{r} \frac{dw_{k,1}}{dr} = \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) w_{k,0} = \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^2 w_{k,0}$$

De um modo geral

$$w_{k,l} = \left( \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l w_{k,0} \quad (4.131)$$

onde usamos a notação

$$\left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l = l \text{ vezes } \underbrace{\left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right) \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right) \cdots \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)}_{l \text{ vezes}} \quad (4.132)$$

Usando (4.126) e (4.124) para a solução regular, temos

$$\chi_{k,0} = r w_{k,0} \rightarrow w_{k,0} = \frac{\chi_{k,0}}{r}$$

ou

$$w_{k,0} = \frac{\text{sen } kr}{r}$$

e

$$w_{k,l} = \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \left(\frac{\text{sen } kr}{r}\right)$$

De (4.124)

$$w_{k,l} = \frac{\chi_{k,l}}{r^{l+1}} \rightarrow \chi_{k,l} = r^{l+1} w_{k,l}$$

ou

$$\chi_{k,l} = r^{l+1} \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \left(\frac{\text{sen } kr}{r}\right)$$

de onde se obtém finalmente, usando  $R = \frac{\chi}{r}$ ,

$$R_{k,l}(r) = r^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \left(\frac{\text{sen } kr}{r}\right)$$

que é a função radial, exceto por uma constante de normalização. Introduzindo-se a variável  $\rho = kr$ , podemos escrever esta solução sob a forma

$$R_{k,l}(\rho) = A j_l(\rho) \quad (4.133)$$

onde  $A$  é uma constante de normalização e  $j_l(\rho)$  são as funções esféricas de Bessel de ordem  $l$ , dadas por

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^l \left(\frac{\text{sen } \rho}{\rho}\right) \quad (4.134)$$

Nesta definição foi introduzido o fator  $(-1)^l$  por questão de comodidade.

Por outro lado, se tivéssemos tomado a solução irregular para  $l = 0$ , isto é,  $\chi_{k,0} = \cos kr/r$ , obteríamos uma solução do tipo

$$R_{k,l}(\rho) = B \eta_{k,l}(\rho) \quad (4.135)$$

onde  $\eta_{k,l}(\rho)$  são as funções esféricas de Neumann, que são irregulares na origem, dadas por

$$\eta_l(\rho) = -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)^l \left(\frac{\cos \rho}{\rho}\right)$$

Algumas das funções  $j_l$  e  $\eta_l$  são dadas abaixo:

$$\begin{aligned}
 j_0(\rho) &= \frac{\text{sen } \rho}{\rho} \\
 j_1(\rho) &= \frac{\text{sen } \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho} \\
 j_2(\rho) &= \left(\frac{3}{\rho^2} - \frac{1}{\rho}\right) \text{sen } \rho - \frac{3}{\rho^2} \cos \rho \\
 \eta_0(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho} \\
 \eta_1(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\text{sen } \rho}{\rho} \\
 \eta_2(\rho) &= -\left(\frac{3}{\rho^2} - \frac{1}{\rho}\right) \cos \rho - \frac{3}{\rho^2} \text{sen } \rho
 \end{aligned} \tag{4.136}$$

Para grandes distâncias da origem, isto é, para  $\rho$  grande, serão importantes as combinações lineares dessas funções, da forma:

$$\begin{aligned}
 h_l^{(1)}(\rho) &= j_l(\rho) + i\eta_l(\rho) \\
 h_l^{(2)}(\rho) &= j_l(\rho) - i\eta_l(\rho) = \left[h_l^{(1)}(\rho)\right]^*
 \end{aligned} \tag{4.137}$$

As funções  $h_l$  são conhecidas como funções esféricas de Hankel. Algumas delas são mostradas abaixo:

$$\begin{aligned}
 h_0^{(1)}(\rho) &= \frac{e^{i\rho}}{i\rho} \\
 h_1^{(1)}(\rho) &= -\frac{e^{i\rho}}{\rho} \left(1 + \frac{i}{\rho}\right) \\
 h_2^{(1)}(\rho) &= \frac{ie^{i\rho}}{\rho} \left(1 + \frac{3i}{\rho} - \frac{3}{\rho^2}\right)
 \end{aligned} \tag{4.138}$$

Para aplicações futuras, é importante considerarmos o comportamento extremos dessas funções. Seja por exemplo o comportamento de  $j_l(\rho)$  para  $\rho \rightarrow 0$ . Sabemos que

$$\text{sen } \rho = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\rho^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

Logo,

$$\frac{\text{sen } \rho}{\rho} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\rho^{2n}}{(2n+1)!} \tag{4.139}$$

De (4.139) e (4.134) tem-se

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\rho^{2n}}{(2n+1)!} \quad (4.140)$$

Como estamos interessados para valores de  $\rho$  muito pequenos ( $r$  próximo da origem), vamos aproximar a soma na expressão acima apenas por seu termo de ordem mais baixa em  $\rho$ , isto é:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\rho^{2n}}{(2n+1)!} \rho \rightarrow 0 \rightarrow (-1)^l \frac{\rho^l}{(2l+1)!}$$

ou

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l (-1)^l \frac{\rho^l}{(2l+1)!} \quad (4.141)$$

Explicitando as derivadas tem-se

$$\begin{aligned} & \underbrace{l \text{ vezes} \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) \cdots \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)}_{l \text{ vezes}} \rho^{2l} \\ & (l-1) \text{ vezes} = \underbrace{\left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) \cdots \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)}_{l-1 \text{ vezes}} (2l\rho^{2l-2}) \\ & (l-2) \text{ vezes} = \underbrace{\left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) \cdots \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)}_{l-2 \text{ vezes}} (2l \times 2(l-1)\rho^{2l-4}) \\ & \vdots \\ & (l-p) \text{ vezes} = \underbrace{\left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right) \cdots \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)}_{l-p \text{ vezes}} (2l \times 2(l-1) \times 2(l-2) \cdots \times 2(l-p+1)\rho^{2l-p}) \end{aligned}$$

Para  $p = l$ , encontramos finalmente

$$\left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \rho^{2l} = 2 \times 4 \times 6 \times \cdots \times 2l \equiv 2l!!$$

Substituindo este resultado em (4.141), obtem-se o comportamento desejado, isto é,

$$j_l(\rho) \rho \rightarrow 0 \rightarrow \frac{\rho^l}{(2l+1)!!} \quad (4.142)$$

onde usamos a notação  $(2l+1)!! = 1 \times 3 \times 5 \times \cdots \times (2l+1)$ . De forma semelhante, para  $\eta_l(\rho)$  obtemos:

$$\eta_l(\rho) \rho \rightarrow 0 \rightarrow -\frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}} \quad (4.143)$$

Para pontos muito distantes da origem, isto é, para  $\rho \rightarrow \infty$ , o comportamento assintótico dessas funções podem também ser encontrado. Seja a função  $j_l(\rho)$ , dada por (4.134).

$$\begin{aligned} j_l(\rho) &= (-\rho)^l l \text{ vezes } \underbrace{\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right) \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right) \cdots \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)}_{l \text{ vezes}} \left(\frac{\text{sen } \rho}{\rho}\right) \\ &= (-\rho)^l (l-1) \text{ vezes } \underbrace{\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right) \cdots \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)}_{l-1 \text{ vezes}} \left(\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\text{sen } \rho}{\rho^3}\right) \\ &= (-\rho)^l (l-2) \text{ vezes } \underbrace{\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right) \cdots \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)}_{l-2 \text{ vezes}} \left(-\frac{\text{sen } \rho}{\rho^3} - \frac{3 \cos \rho}{\rho^4} + \frac{3 \text{sen } \rho}{\rho^5}\right) \end{aligned}$$

É claro que, quando  $\rho \rightarrow \infty$  devemos manter apenas os termos de menor potência de  $1/\rho$ , que são as que mais contribuem; assim, podemos aproximar as expressões acima para

$$\begin{aligned} j_l(\rho) \rho \rightarrow \infty &\longrightarrow (-\rho)^l (l-1) \text{ vezes } \underbrace{\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right) \cdots \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)}_{l-1 \text{ vezes}} \left(\frac{\cos \rho}{\rho^2}\right) \\ &= (-\rho)^l (l-1) \text{ vezes } \underbrace{\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right) \cdots \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)}_{l-1 \text{ vezes}} \left(\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \text{sen } \rho\right) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} j_l(\rho) \rho \rightarrow \infty &\longrightarrow (-\rho)^l (l-2) \text{ vezes } \underbrace{\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right) \cdots \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)}_{l-2 \text{ vezes}} \left(-\frac{\text{sen } \rho}{\rho^3}\right) \\ &= (-\rho)^l (l-2) \text{ vezes } \underbrace{\left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right) \cdots \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho}\right)}_{l-2 \text{ vezes}} \left(\frac{1}{\rho^3} \frac{d^2}{d\rho^2} \text{sen } \rho\right) \quad (4.144) \end{aligned}$$

Assim sendo, o problema se reduz a derivarmos  $l$  vezes a função  $\text{sen } \rho$ . Logo

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d}{d\rho}\right) \text{sen } \rho &= \cos \rho \equiv \text{sen} \left(\rho - \frac{\pi}{2}\right) \\ \left(-\frac{d}{d\rho}\right)^2 \text{sen } \rho &= -\text{sen } \rho \equiv \text{sen} \left(\rho - \frac{2\pi}{2}\right) \\ &\vdots \\ \left(-\frac{d}{d\rho}\right)^l \text{sen } \rho &= \text{sen} \left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (4.145)$$

De (4.144)

$$j_l(\rho) \rho \rightarrow \infty \longrightarrow (+\rho)^l \frac{1}{\rho^{l+1}} \left(-\frac{d}{d\rho}\right)^l \text{sen } \rho$$

e, assim,

$$j_l(\rho)\rho \rightarrow \infty \rightarrow \frac{1}{\rho} \operatorname{sen} \left( \rho - \frac{l\pi}{2} \right) \quad (4.146)$$

De maneira similar:

$$\eta_l(\rho)\rho \rightarrow \infty \rightarrow -\frac{1}{\rho} \cos \left( \rho - \frac{l\pi}{2} \right) \quad (4.147)$$

De (4.137) encontramos o comportamento assintótico das funções de Hankel. Por exemplo:

$$\begin{aligned} h_l^{(1)} &\equiv j_l + i\eta_l\rho \rightarrow \infty \rightarrow \frac{1}{\rho} \operatorname{sen} \left( \rho - \frac{l\pi}{2} \right) - \frac{i}{\rho} \cos \left( \rho - \frac{l\pi}{2} \right) \\ &= -\frac{i}{\rho} \left( \cos \left( \rho - \frac{l\pi}{2} \right) + i \operatorname{sen} \left( \rho - \frac{l\pi}{2} \right) \right) \\ &= -\frac{i}{\rho} e^{i(\rho - \frac{l\pi}{2})} \end{aligned} \quad (4.148)$$

Voltando ao problema da partícula livre, a solução que é regular na origem, como sabemos de (4.133), é dada por:

$$R_{k,l}(\rho) = A j_l(\rho)$$

Usando a forma assintótica para  $j_l$  (Eq. (4.146)), e voltando às variáveis originais, encontramos:

$$R_{k,l}(r) \cong -\frac{A}{2ikr} \left( e^{i(kr - l\pi/2)} - e^{-i(kr - l\pi/2)} \right) \quad (4.149)$$

que pode ser descrita como uma combinação de ondas esféricas *incidentes* e *emegentes* para  $\rho$  muito grande.

Como última observação, devemos notar que nenhuma condição foi imposta sobre as energias permitidas para a partícula livre. Disto concluímos que o espectro de energia para este caso, tal como no caso clássico, é contínuo, isto é, a partícula pode ter qualquer energia no intervalo  $0 \leq E < \infty$ . As autofunções pertencentes a estes autovalores são, como já sabemos,

$$u_{k,l,m}(r, \theta, \phi) = A j_l(kr) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (4.150)$$

onde  $A$  é uma constante de normalização. Essas autofunções têm degenerescência infinita.

### 4.3.2 Expansão de ondas planas em harmônicos esféricos

As autofunções regulares (4.150) da equação de Schrödinger para  $V = 0$ , constituem um conjunto completo de funções, como pode ser demonstrado facilmente. Da mesma forma, as soluções dessa equação em coordenadas

retangulares constituem também um conjunto completo de autofunções. Desta maneira, temos dois conjuntos completos de autofunções do Hamiltoniano da partícula livre: um, de ondas planas  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , e outro de ondas esféricas  $j_l(kr) Y_{l,m}(\theta, \phi)$ , onde  $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ . Estes dois conjuntos são equivalentes, de modo que deve ser possível a expansão de um em termos do outro. Para aplicações futuras, é importante conhecermos determinarmos os coeficientes da expansão de ondas planas em termos dos harmônicos esféricos, isto é:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l,m} c_{l,m} j_l(kr) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (4.151)$$

Por simplicidade, vamos considerar o vetor  $\mathbf{k}$  na direção do eixo- $z$ , isto é:

$$e^{ikz} \equiv e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (4.152)$$

Note que o primeiro termo desta equação não depende do ângulo  $\phi$ , o que significa que no segundo membro devemos tomar apenas  $Y_{l,0} \equiv P_l(\cos \theta)$ , não havendo necessidade portanto da soma em  $m$  (só depende de  $m = 0$ ). Prosseguindo, devemos agora multiplicar ambos os membros da Eq. (4.152) por  $P_{l'}(\cos \theta)$ , integrá-los para todos os valores de  $\cos \theta$  e usar a relação de ortogonalidade desses polinômios (Eqs. (4.55) e (4.56)), ou seja:

$$\int_{-1}^1 e^{ikr \cos \theta} P_{l'}(\cos \theta) d(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l j_l(kr) \int_{-1}^1 P_{l'}(\cos \theta) P_l(\cos \theta) d(\cos \theta)$$

ou

$$\int_{-1}^1 e^{ikr \cos \theta} P_{l'}(\cos \theta) d(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l j_l(kr) \frac{2}{2l'+1} \delta_{l,l'}.$$

Logo:

$$a_l j_l(kr) = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 e^{ikrx} P_l(x) dx \quad (4.153)$$

onde usamos  $\cos \theta \equiv x$ .

A integral em (4.153) pode ser feita por partes:

$$\int_{-1}^1 e^{ikrx} P_l(x) dx = \frac{1}{ikr} \left( e^{ikr} - (-1)^l e^{-ikr} \right) - \frac{1}{ikr} \int_{-1}^1 e^{ikrx} \frac{dP_l(x)}{dx} dx.$$

Para  $r$  grande, a integral no segundo membro pode ser desprezada, uma vez que ela contém termos de ordem igual ou superior a  $1/r^2$  que contribuem muito menos que o primeiro termo.

Assim, para  $r$  grande ( $r \rightarrow \infty$ ) podemos aproximar:

$$\int_{-1}^1 e^{ikrx} P_l(x) dx \rightarrow \infty \rightarrow \frac{1}{ikr} \left( e^{ikr} - (-1)^l e^{-ikr} \right) = \frac{2i^l}{kr} \text{sen} \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right) \quad (4.154)$$

Substituindo este resultado em (4.153) e usando o comportamento assintótico de  $j_l$  (Eq.(4.146)) no primeiro membro daquela equação, temos:

$$a_l \frac{1}{kr} \operatorname{sen} \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right) = \frac{(2l+1)}{2} \times \frac{2i^l}{kr} \operatorname{sen} \left( kr - \frac{l\pi}{2} \right)$$

e então

$$a_l = i^l (2l+1) \quad (4.155)$$

que são os coeficientes procurados para a expansão. Levando estes coeficientes na equação (4.152), temos a expansão para pontos muito distantes da origem ( $r \rightarrow \infty$ ), isto é:

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (4.156)$$

Esta fórmula será muito útil, principalmente quando tratarmos a teoria de espalhamento.

## 4.4 Outros potenciais tridimensionais

### 4.4.1 Poço quadrado de potencial

Um poço quadrado é um potencial central composto de duas partes constantes, isto é:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a \\ 0, & r > a \end{cases} \quad (4.157)$$

Para este potencial, a partícula é livre dentro e fora do poço e está sujeita a uma força apenas na descontinuidade  $r = a$ . Temos dois casos para analisar: estados ligados ( $E < 0$ ) e soluções do contínuo ( $E > 0$ ).

Estados ligados

Procuramos soluções para o potencial (4.157), considerando energias negativas (veja figura abaixo). Em primeiro lugar vamos escrever a equação radial para este potencial (Eq. 4.103), onde temos

$$V(r) - E = -V_0 + |E|, \quad r < a$$

e

$$V(r) - E = |E|, \quad r < a$$

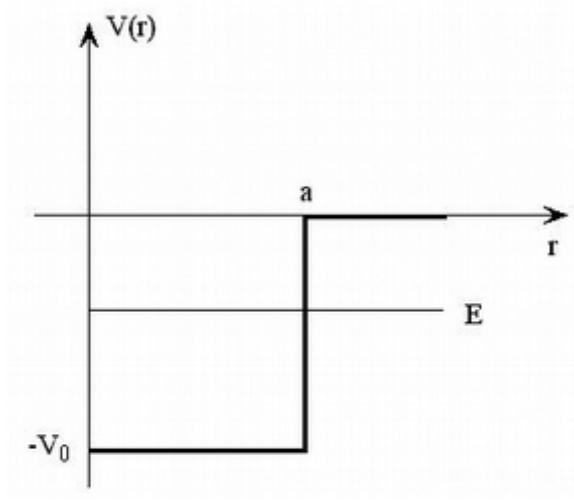


FIGURE 4.4.

Assim sendo, temos de (4.103)

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} - \frac{2m}{\hbar^2} \left( |E| - V_0 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R(r) = 0, \quad (r < a) \quad (4.158)$$

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} - \frac{2m}{\hbar^2} \left( |E| + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R(r) = 0, \quad (r > a)$$

para energias  $-V_0 \leq E \leq 0$ .

Todos os resultados obtidos na seção anterior serão aplicados aqui. Como sabemos, a solução de (4.158) para  $r < a$  terá que ser uma solução regular na origem, uma vez que esta está incluída no domínio de  $r$ . Introduzindo a notação

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - |E|)}{\hbar^2}} \equiv k \quad (4.159)$$

em (4.158), para  $r < a$ , obtém-se:

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left( k_1^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R(r) = 0, \quad (r < a)$$

cuja solução, como já vimos, é

$$R(r) = A j_l(k_1 r)$$

ou

$$R(r) = A j_l \left( \left( \sqrt{\frac{2m(V_0 - |E|)}{\hbar^2}} \right) r \right) \quad (4.160)$$

Por outro lado, para  $r > a$ , e fazendo

$$\begin{aligned} k_2 &= \sqrt{\frac{-2m|E|}{\hbar^2}} = i\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \equiv i\kappa \\ \kappa &= \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \end{aligned} \quad (4.161)$$

de (4.158) obtemos

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left( k_2^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R(r) = 0, \quad (r > a) \quad (4.162)$$

Não há mais necessidade de que a solução desta equação seja regular na origem, uma vez que o domínio de  $r$  não a inclui, como no caso anterior. Desta maneira, como vimos na seção anterior, tanto as funções de Bessel, quanto as de Neumann são soluções desta equação. De um modo mais geral, uma combinação das duas será a solução procurada. Uma dessas combinações resultam nas funções de Hankel. Agora precisamos ter cuidado, pois estas funções devem se anular no infinito. De (4.148), sabemos que:

$$h_l^{(1)} r \rightarrow \infty \rightarrow -\frac{i}{\rho} e^{i(kr - \frac{l\pi}{2})}$$

e

$$h_l^{(2)} r \rightarrow \infty \rightarrow \frac{i}{\rho} e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})}$$

Como  $k = k_2$  neste caso é imaginário, devemos descartar a solução com as funções de Hankel de segunda espécie  $(h_l^{(2)})$ , pois esta nos levaria numa exponencial crescente, resultando numa solução que não é fisicamente aceitável.

Portanto, as soluções de (4.162) são:

$$R(r) = B h_l^{(1)}(k_2 r) = B h_l^{(1)} \left( \left( i\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \right) r \right), \quad (r > a) \quad (4.163)$$

É evidente da exigência da continuidade da função de onda e de sua derivada que as duas soluções, fora e dentro do poço, têm que concordar em  $r = a$ . Isto pode ser traduzido pelas equações:

$$A j_l(k_1 r) r = a = B h_l^{(1)}(k_2 r)$$

e

$$A \frac{d j_l(k_1 r)}{dr} r = a = B \frac{d h_l^{(1)}(k_2 r)}{dr}$$

ou

$$A k_1 \frac{d j_l(k_1 r)}{d(k_1 r)} r = a = B k_2 \frac{d h_l^{(1)}(k_2 r)}{d(k_2 r)}$$

Dividindo a última equação pela primeira, obtém-se uma condição equivalente, isto é,

$$k_1 \left( \frac{\frac{d j_l(\rho)}{d\rho}}{j_l(\rho)} \right)_{\rho=k_1 a \equiv ka} = k_2 \left( \frac{\frac{d h_l^{(1)}(\rho)}{d\rho}}{h_l^{(1)}(\rho)} \right)_{\rho=k_2 a \equiv i\kappa} \quad (4.164)$$

Esta condição é válida para todo número quântico orbital  $l \geq 0$ . O caso mais simples se verifica para  $l = 0$ . Das definições de  $j_l$  e  $h_l$ , sabemos que

$$j_0 = \frac{\text{sen } \rho}{\rho}, \quad (\rho = kr) \quad (4.165)$$

$$h_0 = -\frac{i}{\rho} e^{i\rho}, \quad (\rho = i\kappa r)$$

Substituindo este resultado em (4.164), obtemos para  $l = 0$

$$k \left( \frac{kr}{\text{sen } kr} \left( \frac{\cos kr}{kr} - \frac{\text{sen } kr}{kr} \right) \right)_{r=a} = i\kappa \left( -\kappa r e^{i\kappa r} \left( \frac{-ie^{-\kappa r}}{\kappa r} - \frac{-ie^{-\kappa r}}{\kappa r} \right) \right)_{r=a},$$

ou

$$\left( k \cotg kr - \frac{1}{r} \right)_{r=a} = \left( -\kappa - \frac{1}{r} \right)_{r=a}$$

ou, finalmente,

$$k \cotg ka = -\kappa \quad (4.166)$$

que é formalmente idêntica à equação obtida na discussão do poço unidimensional (soluções ímpares). Da mesma forma que lá, aqui usaremos o método gráfico para resolver a equação (4.166). Para isto, vamos introduzir as seguintes notações:

$$\begin{cases} y = ka \\ Y = \kappa a \end{cases} \quad (4.167)$$

De (4.159) e (4.161) temos

$$k^2 = \frac{2m(V_0 - |E|)}{\hbar^2}, \quad \kappa^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2} \quad (4.168)$$

e, portanto

$$y^2 + Y^2 = \frac{2mV_0 a^2}{\hbar^2} \quad (4.169)$$

Por outro lado, de (4.166) e (4.167) obtemos

$$y \cotg y = -Y \quad (4.170)$$

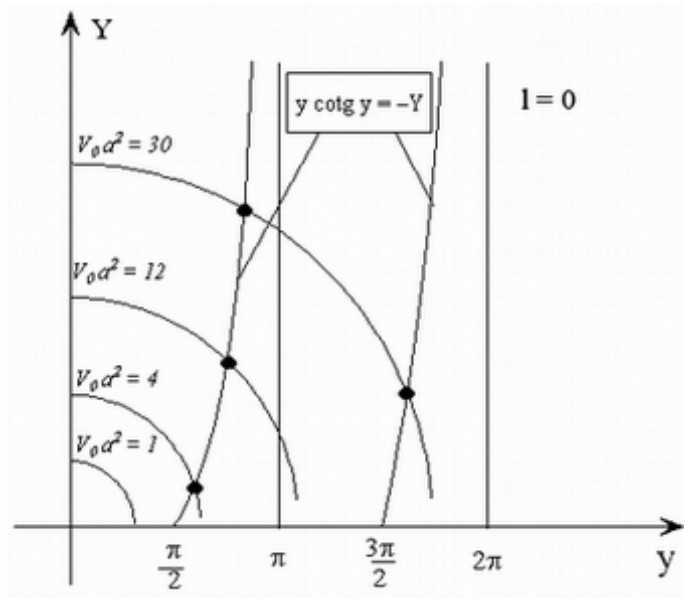


FIGURE 4.5. Solução gráfica para o problema do potencial quadrado em três dimensões para o número quântico  $l = 0$ .

As soluções de (4.166) serão então fornecidas pela interseção dos gráficos representados por (4.169) e (4.170), construídos num sistema de coordenadas cartesianas  $y - Y$ . Em primeiro lugar, devemos observar que a Eq. (4.169) representa um círculo de raio  $R = 2mV_0a^2/\hbar^2$ , e (4.170) é, basicamente, a representação da função cotangente. A figura abaixo representa cada uma dessas duas função para o número quântico orbital  $l = 0$ .

Desta figura, observa-se que não há nenhuma interseção entre as curvas para  $0 < R < \frac{\pi}{2}$ , ou seja, para valores de  $V_0a^2$  no intervalo  $0 < V_0a^2 < \frac{\pi^2\hbar^2}{8m}$ ; logo, não existe nenhuma solução (estado ligado) para o poço, quando seu parâmetro ( $V_0a^2$ ) está neste intervalo. Haverá apenas uma solução (um estado ligado), quando  $\frac{\pi}{2} < R < \frac{3\pi}{2}$ , ou,  $\frac{\pi^2\hbar^2}{8m} < V_0a^2 < \frac{9\pi^2\hbar^2}{8m}$ , e assim por diante. Desta análise conclui-se que, o menor valor de  $V_0$  para que haja pelo menos um estado ligado – isto é, para que a partícula possa ser “aprisionada” pelo potencial – é, como podemos deduzir,

$$V_{0,\text{mín}} = \frac{\pi\hbar^2}{8ma^2} \tag{4.171}$$

Para outros valores de  $l \neq 0$ , a equação transcendental resultante de (4.164) é muito difícil de ser resolvida e, por isto, não a analisaremos aqui. Deixaremos para exercício, o caso do contínuo ( $E > 0$ ).

#### 4.4.2 O oscilador harmônico tridimensional isotrópico

Analisaremos agora um sistema constituído por uma partícula sujeita a uma força dirigida para um centro fixo, que é proporcional à distância da partícula a esse centro. Por questão de simplicidade, vamos considerar que a constante de força seja a mesma em qualquer direção e que será denotada por  $\beta$ . Disto resulta que a energia potencial da partícula é dada por

$$V(r) = \frac{1}{2}\beta r^2 = \frac{1}{2}\beta (x^2 + y^2 + z^2) \quad (4.172)$$

que é esfericamente simétrica. Este sistema, assim definido, é o que chamamos de oscilador harmônico tridimensional isotrópico. No espaço tridimensional, esta função é representada por esferas concêntricas, uma para cada valor do potencial  $V$ . Por exemplo, para um potencial  $V$ , o raio da esfera  $r$  é dado por  $r = \sqrt{2V/\beta}$ .

A equação de Schrödinger para este sistema é, portanto,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u(r, \theta, \phi) + \frac{1}{2}\beta r^2 u(r, \theta, \phi) = E u(r, \theta, \phi). \quad (4.173)$$

Medindo-se as distâncias em unidades de  $\sqrt{\hbar/m\omega}$ , isto é, fazendo-se uma mudança de variáveis<sup>22</sup>

$$r \rightarrow \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} r' \text{ e } r' \rightarrow r \quad (4.174)$$

onde  $\omega = \sqrt{\beta/m}$ , podemos reescrever (4.173) como

$$\nabla^2 u(r, \theta, \phi) + (\varepsilon^2 - \omega^2 r^2) u(r, \theta, \phi) = 0 \quad (4.175)$$

onde

$$\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (4.176)$$

Podemos reescrever a equação (4.175) em coordenadas retangulares, onde ela é facilmente separável em três equações diferenciais ordinárias. Assim, a solução da equação

$$\nabla^2 u(x, y, z) + (\varepsilon^2 - \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2)) u(x, y, z) = 0$$

pode ser escrita como

$$u(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z) \quad (4.177)$$

---

<sup>22</sup>Veja o caso do oscilador harmônico unidimensional.

que resulta, como se pode facilmente demonstrar, em equações separadas para as funções  $X(x)$ ,  $Y(y)$  e  $Z(z)$ , isto é:

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} + (\varepsilon_x - x^2) X(x) = 0 \quad (4.178)$$

$$\frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + (\varepsilon_y - y^2) Y(y) = 0 \quad (4.179)$$

$$\frac{d^2 Z(z)}{dz^2} + (\varepsilon_z - z^2) Z(z) = 0 \quad (4.180)$$

onde as constantes  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  e  $\varepsilon_z$  são relacionadas por

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \varepsilon \quad (4.181)$$

Cada uma das equações diferenciais (4.178)-(4.180) é uma equação de Schrödinger para o oscilador harmônico simples unidimensional, para as quais, as funções de onda normalizadas já foram vistas quando estudamos o caso aquele problema. Assim, as soluções fisicamente aceitáveis da forma (4.177) são obtidas desde que as constantes  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  e  $\varepsilon_z$  obedeçam às seguintes condições

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= 2n_x + 1 \\ \varepsilon_y &= 2n_y + 1 \end{aligned} \quad (4.182)$$

$$\varepsilon_z = 2n_z + 1$$

onde  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  são números inteiros positivos ou nulos. As correspondentes funções de onda normalizadas são

$$u_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{2^n n_x! n_y! n_z!}} \left( \frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{3/4} e^{-m\omega r^2/2\hbar} H_{n_x}(\alpha x) H_{n_y}(\alpha y) H_{n_z}(\alpha z) \quad (4.183)$$

escritas nas variáveis originais, onde  $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$ .  $H_n$  são os polinômios de Hermite e

$$n = n_x + n_y + n_z, \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (4.184)$$

Das equações (4.181) e (4.176), obtem-se os autovalores correspondentes, isto é

$$E = \frac{\hbar\omega}{2} ((2n_x + 1) + (2n_y + 1) + (2n_z + 1))$$

ou

$$E = \frac{\hbar\omega}{2} (2(n_x + n_y + n_z) + 3)$$

e, finalmente,

$$E_n = \left( n + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega \tag{4.185}$$

que depende apenas de um inteiro  $n$ . Para um dado  $n$ , existe um conjunto de funções (4.183) correspondente a um conjunto de inteiros positivos  $(n_x, n_y, n_z)$ , que satisfazem a relação (4.184), todas essas funções pertencentes a um mesmo autovalor  $E_n$ . Os estados com energia  $E_n$  são portanto degenerados. Para calcular essa degenerescência, precisamos conhecer o número de maneiras que podemos combinar a tríade  $(n_x, n_y, n_z)$  tal que se obtenha um número dado  $n$ . Por exemplo, para  $n = 0$ , só existe uma possibilidade de se combinar os números (positivos)  $n_x, n_y$  e  $n_z$ , que corresponde, evidentemente, a  $n_x = n_y = n_z = 0$ . Por isto, o estado  $u_{0,0,0}$  é não-degenerado.

Para  $n = 1$ , existem três possibilidades, enquanto que, para  $n = 2$ , as possibilidades são seis (veja tabela abaixo).

$n = n_x + n_y + n_z$	$n_x$	$n_y$	$n_z$	$u_{n_x, n_y, n_z}$
1	1	0	0	$u_{1,0,0}$
	0	1	0	$u_{0,1,0}$
	0	0	1	$u_{0,0,1}$
2	2	0	0	$u_{2,0,0}$
	0	2	0	$u_{0,2,0}$
	0	0	2	$u_{0,0,2}$
	1	1	0	$u_{1,1,0}$
	1	0	1	$u_{1,0,1}$
	0	1	1	$u_{0,1,1}$

Para um valor genérico de  $n$  e para um dado valor fixo de  $n_x = j$ , por exemplo,  $j$  variando de 0 a  $n$  ( $j = 0, 1, \dots, n$ ), tem-se que  $n_y + n_z = n - j$ . Então, para cada valor particular de  $n_x = j$ , precisamos calcular de quantas maneiras podemos somar dois números  $n_y$  e  $n_z$  para obter  $n_y + n_z = n - j$ . A tabela a seguir vai nos ajudar nesta tarefa.

$n_y + n_z$	$n_y$	$n_z$
$n - j$	0	$n - j$
	1	$n - j - 1$
	2	$n - j - 2$
	$\vdots$	$\vdots$
	$n - j$	0

Verificando a coluna correspondente a  $n_y$  (ou  $n_z$ ) encontramos que  $0 \leq (n_y \text{ ou } n_z) \leq n - j$ , o que significa que podemos atribuir  $(n - j + 1)$  valores a  $n_y$  (ou a  $n_z$ ), e isto nos dá o número de possibilidades para a soma  $n_y + n_z = n - j$ . Ora, como  $0 \leq j \leq n$ , para calcularmos o número total de

possibilidades para que  $n_x + n_y + n_z = n$ , devemos fazer a seguinte soma:

$$\sum_{j=0}^n (\text{número de possibilidade para que } n_y + n_z = n - j) = \sum_{j=0}^n (n - j - 1)$$

Mas,

$$\sum_{j=0}^n (n - j - 1) = (n + 1) + (n) + (n - 1) + \cdots + (1),$$

que, na verdade, é a soma de uma P.A. de razão 1 com  $n + 1$  termos, cujo primeiro vale  $a_1 = 1$  e o último,  $a_n = n + 1$ . Disto resulta,

$$\sum_{j=0}^n (n - j - 1) = ((n + 1) + 1) \times \frac{n}{2}$$

ou

$$\sum_{j=0}^n (n - j - 1) = \frac{(n + 1)(n + 2)}{2}.$$

Então, o grau de degenerescência,  $g_n$ , para o estado com energia  $E_n$ , ou seja, o número de estados degenerados com a mesma energia  $E_n$ , é dado por

$$g_n = \frac{1}{2} (n + 1) (n + 2) \quad (4.186)$$

O oscilador harmônico tridimensional pode também ser resolvido em coordenadas esféricas. Devido o potencial dado na equação (4.172) possuir simetria esférica, as soluções da equação de Schrödinger, como já sabemos, é da forma

$$u(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (4.187)$$

onde  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  são os já conhecidos harmônicos esféricos discutidos anteriormente, e  $R(r)$  são funções que devem satisfazer a equação radial (4.103), isto é:

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} - \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{1}{2} \beta r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - E \right) R(r) = 0, \quad (4.188)$$

onde já substituímos o potencial do oscilador. Usando as variáveis adimensionais definidas em (4.176), podemos reescrever a equação radial como

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left( \varepsilon - r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R(r) = 0. \quad (4.189)$$

Esta última equação pode ser resolvida pelo método de série de potências (método de Frobenius). Antes, porém, é importante pesquisarmos o comportamento assintótico de  $R(r)$ . Assim, quando  $r \rightarrow \infty$ , vemos de (4.189) que, além do primeiro termo, o outro termo que mais contribui é o que

contém  $r^2$ , enquanto que os demais podem ser desprezados neste limite. Logo, para  $r \rightarrow \infty$ , podemos escrever a forma assintótica da equação radial como

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} - r^2 R(r) = 0,$$

que tem uma solução aproximada  $R \approx e^{-r^2/2}$ . Portanto, esperamos que a Eq. (4.189) tenha uma solução do tipo

$$R(r) = e^{-r^2/2} w(r) \quad (4.190)$$

onde a função  $w(r)$  satisfaz um equação diferencial, obtida da substituição de (4.190) diretamente em (4.189), cujas derivadas são dadas por

$$R' = e^{-r^2/2} (w' - r w)$$

$$R'' = e^{-r^2/2} [w'' - 2r w' + (r^2 - 1) w],$$

donde obtém-se

$$\frac{d^2 w(r)}{dr^2} + \left( \frac{2}{r} - 2r \right) \frac{dw(r)}{dr} + \left[ \varepsilon - 3 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] w(r). \quad (4.191)$$

Supondo-se agora uma solução em série de potência para esta equação, da forma

$$w(r) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j r^{j+s}, \quad (a_0 \neq 0) \quad (4.192)$$

e, sabendo-se que

$$w' = \sum_{j=0}^{\infty} (j+s) a_j r^{j+s-1}$$

e

$$w'' = \sum_{j=0}^{\infty} (j+s)(j+s-1) a_j r^{j+s-2}$$

obtém-se de (4.191)

$$\sum_{j=0}^{\infty} (j+s)(j+s-1) a_j r^{j+s-2} + \left( \frac{2}{r} - 2r \right) \sum_{j=0}^{\infty} (j+s) a_j r^{j+s-1} + \left( \varepsilon - 3 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \sum_{j=0}^{\infty} a_j r^{j+s} = 0,$$

ou

$$\begin{aligned} & \sum_{j=0}^{\infty} (j+s)(j+s-1) a_j r^{j+s-2} + 2 \sum_{j=0}^{\infty} (j+s) a_j r^{j+s-2} - 2 \sum_{j=0}^{\infty} (j+s) a_j r^{j+s} + \\ & + (\varepsilon - 3) \sum_{j=0}^{\infty} a_j r^{j+s} - l(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} a_j r^{j+s-2} = 0. \end{aligned}$$

Reagrupando os termos de mesma potência em  $r$ , temos:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=0}^{\infty} [(j+s)(j+s-1) + 2(j+s) - l(l+1)] a_j r^{j+s-2} + \\ & + \sum_{j=0}^{\infty} [\varepsilon - 3 - 2(j+s)] a_j r^{j+s} = 0. \end{aligned} \quad (4.193)$$

Como isto representa uma identidade, os coeficientes de cada potência de  $r$  devem se anular individualmente. Por exemplo, o termo de menor potência em  $r$  que aparece nesta equação é  $r^{s-2}$ , para  $j=0$  e só aparece na primeira soma. Como cada coeficiente tem que se anular individualmente, tem-se, para o termo da primeira soma com  $j=0$ ,

$$[s(s+1) + 2s - l(l+1)] a_0 = 0.$$

Mas, por definição  $a_0 \neq 0$ , então obtemos a equação indicial (após reduzirmos os termos semelhantes)

$$s(s+1) - l(l+1) = 0, \quad (4.194)$$

cujas soluções são:

$$s = \begin{cases} l \\ -(l+1) \end{cases} \quad (4.195)$$

Devemos desprezar a solução com  $s = -(l+1)$ , uma vez que o termo de mais baixa ordem na série, isto é,  $a_0 r^{-(l+1)}$ , diverge na origem. Assim procedendo, tomaremos as soluções apenas com  $s = l$ .

Por outro lado, os demais coeficientes de cada potência de  $r$  na Eq. (4.193) devem também se anular um a um. Para melhor identificação desses coeficientes, vamos fazer a substituição  $j \rightarrow j' + 2$  na primeira soma em (4.193), do que se obtém

$$\begin{aligned} & \sum_{j'=-2}^{\infty} [(j'+s+2)(j'+s+1) + 2(j'+s+2) - l(l+1)] a_{j'+2} r^{j'+s} + \\ & + \sum_{j=0}^{\infty} [\varepsilon - 3 - 2(j+s)] a_j r^{j+s} = 0. \end{aligned}$$

Olhando para a primeira soma nesta equação, vê-se que o termo entre colchetes, para  $j' = -2$ , resulta identicamente nulo, e para  $j' = -1$ , que corresponde ao coeficiente de  $r^{s-1}$ , deve também se anular, o que corresponde a fazermos  $a_{j'+2} = a_1 = 0$ . Para os demais termos na primeira

soma, a partir do valor de  $j' = 0$ , podemos substituir<sup>23</sup>  $j' \rightarrow j$ , e assim podemos reescrever a última equação como:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \{[(j+s+2)(j+s+1) + 2(j+s+2) - l(l+1)]a_{j+2} + [\varepsilon - 3 - 2(j+s)]a_j\} r^{j+s} = 0$$

Logo, todos os coeficientes de  $r^{j+s}$  deverão se anular, do que se obtém

$$[(j+s+2)(j+s+1) + 2(j+s+2) - l(l+1)]a_{j+2} + [\varepsilon - 3 - 2(j+s)]a_j = 0$$

ou

$$a_{j+2} = - \left[ \frac{\varepsilon - 3 - 2(j+s)}{(j+s+2)(j+s+1) + 2(j+s+2) - l(l+1)} \right] a_j \quad (4.196)$$

que é a fórmula de recorrência, que possibilita obtermos todos os termos da série, a partir de um dado  $a_j$ . Usando-se agora a solução da equação indicial, que é pertinente ao caso, isto é  $s = l$ , obtemos a seguinte equação de recorrência específica para o nosso problema:

$$a_{j+2} = - \left[ \frac{\varepsilon - 2(j+l) - 3}{(j+l+2)(j+l+1) + 2(j+l+2) - l(l+1)} \right] a_j$$

ou

$$a_{j+2} = - \left[ \frac{\varepsilon - 2(j+l) - 3}{(j+l+2)(j+l+3) - l(l+1)} \right] a_j \quad (4.197)$$

Esta última relação, permite-nos averiguar a questão da convergência da série (4.192). Assim, para  $j$  muito grande, obtem-se a seguinte relação entre os coeficientes da série

$$\frac{a_{j+2}}{a_j} j \rightarrow \infty = \frac{2}{j},$$

o que mostre que a série diverge para  $r \rightarrow \infty$ , uma vez que a razão entre dois termos consecutivos da série, para  $j \rightarrow \infty$ , se comporta como

$$\frac{a_{j+2} r^{j+2}}{a_j r^j} j \rightarrow \infty \rightarrow \frac{2}{j} r^2 r \rightarrow \infty \rightarrow \infty.$$

De fato, o comportamento assintótico desta série é semelhante ao da série da função  $e^{r^2}$ , conforme podemos mostrar da expansão

$$e^{r^2} = \sum_{p=0}^{\infty} a_{2p} r^{2p} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{r^{2p}}{p!}, \quad \left( a_{2p} = \frac{1}{p!} \right)$$

---

<sup>23</sup> Como estamos somando sobre tal índice, o resultado obtido não dependerá desse índice; isto é,  $j'$  é o que comumente chamamos de um *índice mudo*.

e, conseqüentemente,

$$\frac{a_{2p+2}}{a_{2p}} p \rightarrow \infty \rightarrow \frac{p!}{(p+1)!} = \frac{1}{p}$$

que concorda com (??), para  $j$  par, como é aquele caso. Este comportamento para  $w(r)$  é fisicamente inaceitável, pois esta função divergiria para  $r \rightarrow \infty$ . Tal divergência pode ser extraída, *cortando* a série num termo finito  $j = k$  ( $k$ , sendo um inteiro par). Isto pode ser obtido, fazendo-se todos os coeficientes  $a_j$  para  $j > k$  identicamente nulos. Supondo-se que  $a_k$  seja o último termo não-nulo de nossa série, da Eq. (4.197) obtém-se

$$a_{k+2} = 0 \Rightarrow \varepsilon - 2(k+l) - 3 = 0$$

ou

$$\varepsilon_{k,l} = 2(k+l) + 3 \quad (4.198)$$

Mas,  $\varepsilon_{k,l}$  depende apenas da soma

$$k+l = n, ((k = 0, 2, 4, \dots), (l = 0, 1, 2, \dots)). \quad (4.199)$$

Logo, podemos escrever

$$\varepsilon_{k,l} = \varepsilon_n = 2n + 3. \quad (4.200)$$

Como dissemos,  $k$  é um número par positivo e  $l$ , qualquer inteiro positivo; logo,  $n$  será qualquer inteiro positivo.

As Eqs. (4.200) e (4.176) nos fornecem os autovalores do oscilador:

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega, \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (4.201)$$

como antes (Eq. (4.185)). As autofunções correspondentes são:

$$u_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = e^{-r^2/2} w_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (l \leq n) \quad (4.202)$$

onde

$$w_{n,l}(r) = \sum_{j=0,2,4,\dots,k} a_j r^{j+l}, \quad (a_{2j+1} \equiv 0) \quad (4.203)$$

é um polinômio em  $r$  de grau  $n = k + l$ .<sup>24</sup>

Vamos agora determinar o grau de degenerescência dos autoestados. Podemos ver imediatamente que eles são degenerados, pois as energias só dependem do número quântico  $n$  ( $= k + l$ ). Assim, para cada valor de  $l$  existem  $2l + 1$  autofunções com energia  $E_n$ , correspondentes aos possíveis valores do número quântico magnético  $m$ . Por outro lado, fixando-se um

<sup>24</sup>Note que  $n$  e  $l$  têm a mesma paridade, isto é, se  $n$  for par,  $l$  será também par, etc.

valor de  $n$  e variando-se o valor de  $k$ ,  $l$  pode ainda ter vários valores. Por exemplo, dado o valor  $n = n_0$ , existem diversas possibilidades para os pares de número  $(k, l)$  satisfazerem a igualdade  $k + l = n_0$ , ou seja,<sup>25</sup>

$$(k, l) = (0, n_0), (2, n_0 - 2), \dots, (n_0, 0), \quad \text{se } n_0 = \text{par}$$

$$(k, l) = (0, n_0), (2, n_0 - 2), \dots, (n_0 - 1, 1), \quad \text{se } n_0 = \text{ímpar}$$

Assim, o grau de degenerescência para os estados pertencentes aos autovalores  $E_n$  é:

$$g_n = \sum_{l=0,2,\dots,n} (2l + 1), \quad (\text{se } n = \text{par}),$$

ou

$$g_n = \sum_{l=1,3,\dots,n} (2l + 1), \quad (\text{se } n = \text{ímpar}).$$

No primeiro caso ( $n$  par) fazendo  $l = 2p$ :

$$g_n = \sum_{p=0}^{n/2} (4p + 1) = 1 + 5 + 9 + \dots + (2n + 1), \quad (\text{se } n = \text{par})$$

cuja soma é

$$g_n = \frac{1}{2} (n + 1) (n + 2), \quad (n = \text{par}).$$

No outro caso ( $n$  ímpar), fazendo  $l = 2p + 1$

$$g_n = \sum_{p=0}^{(n-1)/2} (4p + 3) = 3 + 7 + 11 + \dots + (2n + 1), \quad (\text{se } n = \text{ímpar})$$

ou

$$g_n = \frac{1}{2} (n + 1) (n + 2), \quad (n = \text{ímpar}).$$

Ou seja, qualquer que seja a paridade de  $n$ , o grau de degenerescência será dado por

$$g_n = \frac{1}{2} (n + 1) (n + 2)$$

o que concorda com o resultado obtido anteriormente.

Voltemos agora às soluções polinomiais  $w_{n,l}(r)$  da Eq. (4.203). Sabemos que tais funções são soluções da Eq. (4.191) com  $\varepsilon - 3 = 2n$  (cf. Eq. 4.200), isto é:

$$\frac{d^2 w(r)}{dr^2} + \left( \frac{2}{r} - 2r \right) \frac{dw(r)}{dr} + \left[ 2n - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] w(r) = 0. \quad (4.204)$$

---

<sup>25</sup>Não esqueça que  $n$  e  $l$  têm a mesma paridade.

Por outro lado, a Eq. (4.203) nos mostra que essas funções são da forma  $w_{n,l}(r) = r^l \sum a_j r^j$ , isto é, podemos escrevê-la como

$$w_{n,l}(r) = r^l v_{n,l}(r) \quad (4.205)$$

onde  $v_{n,l}(r)$  é um polinômio de grau  $n - l$  na variável  $r$ , como facilmente se pode deduzir. Agora faremos uma nova mudança de variável

$$t = r^2 \quad (4.206)$$

para reduzirmos a Eq. (4.204) a uma forma mais conhecida. Em termos desta nova variável, temos:

$$\begin{cases} \frac{d}{dr} = 2t^{1/2} \frac{d}{dt} \\ \frac{d^2}{dr^2} = 4t \frac{d^2}{dt^2} + 2 \frac{d}{dt} \end{cases} \quad (4.207)$$

e, então:

$$\begin{cases} \frac{dw}{dr} = t^{l/2} \left( l t^{-1/2} v + 2t^{1/2} \frac{dv}{dt} \right) \\ \frac{d^2 w}{dr^2} = t^{l/2} \left( 4t \frac{d^2 v}{dt^2} + 2(2l+1) \frac{dv}{dt} + (l(l+1) - 2l) t^{-1} v \right) \end{cases} \quad (4.208)$$

onde  $v = v(t)$ . Substituindo-se estas expressões em (4.204), obtém-se a equação que deve ser satisfeita pela função  $v(t)$ , isto é:

$$t \frac{d^2 v}{dt^2} + \left( l + \frac{3}{2} - t \right) \frac{dv}{dt} + \frac{1}{2} (n - l) v = 0, \quad (4.209)$$

onde  $p = (n - l) / 2$  é o grau do polinômio  $v$  na variável  $t$ .<sup>26</sup>

A Eq. (4.209) é um caso especial da equação diferencial satisfeita pelos chamados polinômios associados de Laguerre. Como encontramos na literatura,<sup>27</sup> a equação mais geral para esses polinômios é

$$t \frac{d^2 v}{dt^2} + (\alpha - 1 + t) \frac{dv}{dt} + p v = 0 \quad (4.210)$$

onde  $p$  é um inteiro e  $\alpha > -1$ . Pode-se mostrar que a solução desta equação é

$$v(t) = L_p^\alpha(t) \quad (4.211)$$

onde  $L_p^\alpha(t)$  são os polinômios associados de Laguerre de grau  $p$  e de ordem  $\alpha$ . Para referência futura, daremos a seguir algumas propriedades desses polinômios.<sup>27</sup>

<sup>26</sup> Observe que  $p$  é sempre um número inteiro, pois ambos,  $n$  e  $l$  têm a mesma paridade, sendo par, a diferença entre eles.

<sup>27</sup> Veja, por exemplo, Gradshteyn and Ryzhik: *Table of Integrals, Series and Products*.

Propriedades dos polinômios associados de Laguerre  $L_p^\alpha(t)$

*Definição*

$$\begin{aligned} L_p^\alpha(t) &= \frac{1}{p!} e^t t^{-\alpha} \frac{d^p}{dt^p} (e^{-t} t^{p+\alpha}) \\ &= \sum_{j=0}^p (-1)^j C_{p+\alpha}^{p-j} \frac{t^j}{j!}, \end{aligned} \quad (4.212)$$

onde  $C_p^q = \frac{\Gamma(p+1)}{\Gamma(q+1)\Gamma(p-q+1)}$  e  $\Gamma(s)$  é a função gama que será definida mais adiante. Para  $\alpha = 0$

$$L_p^0(t) = L_p(t), \quad (4.213)$$

onde  $L_p(t)$  são os polinômios de Laguerre.

*Relações funcionais*

1.  $\frac{d}{dt} [L_p^\alpha(t) - L_{p+1}^\alpha(t)] = L_p^\alpha(t)$
2.  $\frac{d}{dt} L_p^\alpha(t) = -L_{p-1}^{\alpha+1}(t)$
3.  $t \frac{d}{dt} L_p^\alpha(t) = p L_p^\alpha(t) - (p + \alpha) L_{p-1}^\alpha(t) = (p + 1) L_{p+1}^\alpha(t) - (p + \alpha + 1 - t) L_p^\alpha(t)$
4.  $t L_p^{\alpha+1}(t) = (p + \alpha + 1) L_p^\alpha(t) - (p + 1) L_{p+1}^\alpha(t) = (p + \alpha) L_{p-1}^\alpha(t) - (p - t) L_p^\alpha(t)$
5.  $L_p^{\alpha-1}(t) = L_p^\alpha(t) - L_{p-1}^\alpha(t)$
6.  $(p + 1) L_{p+1}^\alpha(t) - (2p + \alpha + 1 - t) L_p^\alpha(t) + (p + \alpha) L_{p-1}^\alpha(t) = 0$

(4.214)

*Relação de ortogonalidade*

$$\int_0^\infty e^{-t} t^\alpha L_p^\alpha(t) L_{p'}^\alpha(t) dt = \begin{cases} 0, & \text{se } p \neq p' \\ \frac{\Gamma(p + \alpha + 1)}{p!}, & \text{se } p = p' \end{cases} \quad (4.215)$$

onde  $\Gamma(q)$  é a função gama definida por:

$$\Gamma(q + 1) = \int_0^\infty t^q e^{-t} dt = q \Gamma(q). \quad (4.216)$$

Se  $q$  for um número inteiro, então

$$\Gamma(q + 1) = q! \quad (q = \text{número inteiro}). \quad (4.217)$$

De um modo geral,

$$\Gamma\left(q + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2q-1)!!}{2^q} \sqrt{\pi}, \quad (q = \text{número inteiro}). \quad (4.218)$$

Por exemplo,  $\Gamma(1) = 1$ ,  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ , etc.

*Casos especiais de  $L_p^\alpha(t)$*

1.  $L_0^\alpha(t) = 1$
2.  $L_1^\alpha(t) = \alpha + 1 - t$
3.  $L_p^\alpha(0) = C_{p+\alpha}^p$
4.  $L_p^{-p}(t) = (-1)^p \left(\frac{t^p}{p!}\right)$  (4.219)
5.  $L_1(t) = 1 - t$
6.  $L_2(t) = 1 - 2t + \frac{t^2}{2}$

Após estas observações sobre as propriedades dos polinômios de Laguerre, voltemos ao problema do oscilador. Como já vimos, a equação do oscilador é um caso especial da equação de Laguerre; então, comparando-se as equações (4.209) e (4.210), concluímos que

$$\begin{aligned} \alpha &= l + \frac{1}{2} \\ p &= \frac{1}{2}(n - l) \end{aligned}$$

lembrando que  $p$  é sempre um inteiro, uma vez que  $n$  e  $l$  têm a mesma paridade. Logo,

$$v_{n,l}(t) = L_p^\alpha(t).$$

Assim sendo, as autofunções do oscilador em coordenadas esféricas são da forma

$$u_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N e^{-\gamma r^2/2} (\gamma r)^l L_p^{l+1/2}(\gamma^2 r^2) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (4.220)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização,<sup>28</sup> obtida a partir de (??) e  $\gamma = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ . Na tabela abaixo, mostramos alguns polinômios de Laguerre do tipo  $L_p^{l+1/2}$  para o oscilador harmônico, onde  $p = \frac{1}{2}(n - l)$ .

---

<sup>28</sup>Lembre-se que os  $Y_{l,m}$  já são normalizados.

$n$	$l$	$p$	$L_p^{l+1/2}$	$p = \frac{1}{2}(n-l)$
0	0	0	$L_0^{1/2} = 1$	
1	1	0	$L_0^{3/2} = 1$	
2	0	1	$L_1^{3/2} = \frac{3}{2} - t$	
	2	0	$L_0^{5/2} = 1$	
3	1	1	$L_1^{3/2} = \frac{5}{2} - t$	
	3	0	$L_0^{7/2} = 1$	
4	0	2	$L_2^{1/2} = \frac{15}{8} - \frac{5}{2}t + \frac{1}{2}t^2$	
	2	1	$L_1^{5/2} = \frac{7}{2} - t$	
	4	0	$L_0^{9/2} = 1$	
5	1	2	$L_2^{3/2} = \frac{35}{8} - \frac{7}{2}t + \frac{1}{2}t^2$	
	3	1	$L_1^{7/2} = \frac{9}{2} - t$	
	5	0	$L_0^{11/2} = 1$	

No próximo capítulo, estudaremos o átomo de hidrogênio, que é um dos problemas mais importantes da aplicação da teoria quântica.



# 5

## O átomo de hidrogênio

Como temos dito várias vezes, o objetivo fundamental da mecânica quântica é determinar as propriedades de sistemas microscópicos. Nos sistemas macroscópicos, isto é, sistemas cujas dimensões são muito maiores do que uma dimensão característica (e.g., o comprimento de onda de de Broglie) as propriedades ondulatórias das partículas não se manifestam de forma proeminente, sendo válida, nesses casos, a mecânica clássica.

Dentre os sistemas microscópicos, o átomo de hidrogênio é, sem dúvida, o mais importante. Tal sistema, um dos mais simples da natureza, é formado, como sabemos, por duas partículas, o elétron e o próton, que interagem entre si via potencial atrativo do tipo Coulomb.

Com o objetivo de discutirmos as propriedades do átomo de hidrogênio, faremos, em primeiro lugar, algumas considerações sobre a descrição de sistemas quânticos de duas partículas.

### 5.1 Sistema de duas partículas

Até agora, só estudamos sistemas de apenas uma partícula, descritos por uma função de onda  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ , a partir da qual construímos a quantidade  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r}$  que, com base na interpretação de Born nos dá a probabilidade de encontrarmos a partícula num volume  $d\mathbf{r}$  em torno do ponto  $\mathbf{r}$  num instante  $t$ .

Em se tratando de um sistema de duas partículas, a função de onda que obtemos como solução da equação de Schrödinger deve, naturalmente,

dependem de duas variáveis vetoriais  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ , correspondentes às posições das partículas 1 e 2, respectivamente:<sup>1</sup>  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ . A quantidade  $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ , como no caso de uma partícula, representa a probabilidade de encontrarmos as partículas 1 e 2 num volume  $d\mathbf{r}_1$  e  $d\mathbf{r}_2$  em torno das posições  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  das respectivas partículas. Esta é uma generalização da interpretação de Born para sistemas com mais de uma partícula. Do que foi visto, é fundamental, portanto, que determinemos as funções  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ ; em muitos casos, na verdade, esta é uma tarefa muito difícil, uma vez que tais funções resultam de soluções de equações diferenciais muito complicadas.

Apenas nos antecipando a alguns cálculos, podemos dizer que casos relativamente simples ocorrem, quando estamos lidando com sistemas que são redutíveis a vários sistemas independentes de uma partícula, como é o caso do átomo de hidrogênio.

Para fixarmos idéia, considere dois sistemas independentes de uma partícula (sistemas 1 e 2) cada um consistindo numa única partícula movendo-se no seu próprio campo de força. As funções de onda do dois sistemas são  $\Psi_1(\mathbf{r}_1, t)$  e  $\Psi_2(\mathbf{r}_2, t)$  e os operadores Hamiltonianos correspondentes são  $\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 + V_1(\mathbf{r}_1)$  e  $\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V_2(\mathbf{r}_2)$ , onde  $\nabla_j$  opera somente nas variáveis  $\mathbf{r}_j$ . Se  $\psi_1$  e  $\psi_2$  são autofunções de energia, então

$$\begin{aligned}\hat{H}_1\psi_1 &= E_1\psi_1 \\ \hat{H}_2\psi_2 &= E_2\psi_2\end{aligned}\tag{5.1}$$

e, portanto, a função

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \Psi_1(\mathbf{r}_1, t) \Psi_2(\mathbf{r}_2, t)\tag{5.2}$$

satisfaz a equação

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\tag{5.3}$$

onde

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \\ E &= E_1 + E_2\end{aligned}\tag{5.4}$$

A interpretação da Eq. (5.3) é clara: a função (5.2) descreve as partículas 1 e 2, considerando-as com parte de um único sistema; ela é uma autofunção

---

<sup>1</sup>Os casos que trataremos aqui relacionam-se apenas com partículas que, por alguma propriedade possam ser distinguidas uma da outra. Por exemplo, partículas com massas diferentes. Os casos de partículas idênticas serão estudadas mais adiante.

do Hamiltoniano total dos sistemas combinados. Entretanto, como supusemos que os dois sistemas eram independentes, a probabilidade para que as partículas 1 e 2 estejam, no mesmo instante  $t$ , em  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ , respectivamente, é o produto das probabilidades individuais, isto é,

$$|\Psi_1(\mathbf{r}_1, t)|^2 d\mathbf{r}_1 \times |\Psi_2(\mathbf{r}_2, t)|^2 d\mathbf{r}_2 = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.5)$$

Estas observações podem ser facilmente generalizadas para sistemas com mais de duas partículas.

## 5.2 Estados ligados do átomo de hidrogênio ( $E < 0$ )

O Hamiltoniano do átomo de hidrogênio, como já vimos, é dado por

$$\hat{H} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (5.6)$$

onde os índices 1 e 2 indicam o elétron e o próton, respectivamente.

É bem conhecido da mecânica clássica que um sistema de duas partículas pode ser reduzido a dois sistemas equivalentes de uma partícula, nos quais o movimento do centro de massa e o movimento relativo são tratados separadamente. Em mecânica quântica isso também é possível, como veremos a seguir.

Seja  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , onde a função  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  é solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (5.7)$$

onde  $E$  é a energia total do sistema.

A separação do problema é conseguida através de uma mudança de variáveis  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow (\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , como no caso clássico, onde

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (5.8)$$

é o vetor posição do centro de massa (CM), cujas componentes são  $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ , e

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (5.9)$$

é a posição relativa entre o elétron e o próton, cujas componentes são  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ .

Em termos destas novas variáveis, temos

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_1 &= \mathbf{R} + \frac{\mu}{m_1} \mathbf{r} \\ \mathbf{r}_2 &= \mathbf{R} + \frac{\mu}{m_2} \mathbf{r}\end{aligned}\tag{5.10}$$

onde  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  é a massa reduzida do sistema.

Para as derivadas parciais de  $\psi$ , encontramos, com o auxílio de (5.8) e (5.9):

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi}{\partial x_1} &= \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial \psi}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ &= \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \frac{\partial \psi}{\partial X} + \frac{\partial \psi}{\partial x},\end{aligned}\tag{5.11}$$

e

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi}{\partial x_2} &= \frac{\partial X}{\partial x_2} \frac{\partial \psi}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_2} \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ &= \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \frac{\partial \psi}{\partial X} - \frac{\partial \psi}{\partial x},\end{aligned}\tag{5.12}$$

e assim por diante. Então

$$\begin{aligned}\vec{\nabla}_1 &= \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x_1} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y_1} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z_1} \\ &= \mathbf{i} \left( \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right) + \mathbf{j} \left( \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \frac{\partial}{\partial Y} + \frac{\partial}{\partial y} \right) + \mathbf{k} \left( \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &= \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \left( \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial X} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial Y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial Z} \right) + \left( \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right)\end{aligned}$$

ou

$$\vec{\nabla}_1 = \frac{\mu}{m_2} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} + \vec{\nabla}\tag{5.13}$$

Da mesma forma

$$\vec{\nabla}_2 = \frac{\mu}{m_1} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} - \vec{\nabla}\tag{5.14}$$

onde

$$\begin{aligned}\vec{\nabla}_{\mathbf{R}} &= \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial X} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial Y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial Z} \\ \vec{\nabla} &= \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}\end{aligned}\tag{5.15}$$

Para os operadores laplacianos, obtem-se

$$\begin{aligned}\nabla_1^2 &= \vec{\nabla}_1 \cdot \vec{\nabla}_1 = \left( \frac{\mu}{m_2} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} + \vec{\nabla} \right) \cdot \left( \frac{\mu}{m_2} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} + \vec{\nabla} \right) \\ &= \frac{\mu^2}{m_2^2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \nabla^2 + 2 \left( \frac{\mu}{m_2} \right) \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \cdot \vec{\nabla}\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\nabla_2^2 &= \vec{\nabla}_2 \cdot \vec{\nabla}_2 = \left( \frac{\mu}{m_1} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} - \vec{\nabla} \right) \cdot \left( \frac{\mu}{m_1} \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} - \vec{\nabla} \right) \\ &= \frac{\mu^2}{m_1^2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \nabla^2 - 2 \left( \frac{\mu}{m_1} \right) \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \cdot \vec{\nabla}\end{aligned}$$

e, então

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_1} \nabla_1^2 + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 \right) &= -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_1} \left( \frac{\mu^2}{m_2^2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \nabla^2 + 2 \left( \frac{\mu}{m_2} \right) \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \cdot \vec{\nabla} \right) \right) - \\ &\quad -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_2} \left( \frac{\mu^2}{m_1^2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \nabla^2 - 2 \left( \frac{\mu}{m_1} \right) \vec{\nabla}_{\mathbf{R}} \cdot \vec{\nabla} \right) \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{\mu}{m_2(m_1+m_2)} + \frac{\mu}{m_1(m_1+m_2)} \right) \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \\ &\quad -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \nabla^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2\end{aligned}\tag{5.16}$$

Com este resultado, podemos reescrever a equação de Schrödinger (5.7) na forma

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \frac{e^2}{r} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\tag{5.17}$$

onde  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ .

Como se pode observar, o operador do lado direito da Eq. (5.17) pode ser escrito como a soma de dois operadores independentes e, de acordo com (5.2)

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{R}) u(\mathbf{r})\tag{5.18}$$

é a solução daquela equação. Substituindo-se (5.18) em (5.17), obtem-se as equações

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \phi(\mathbf{R}) = E_R \phi(\mathbf{R})\tag{5.19}$$

e

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 u(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{r}u(\mathbf{r}) = E_r u(\mathbf{r}) \quad (5.20)$$

onde  $E = E_R + E_r$ . A equação para  $\phi(\mathbf{R})$  tem a solução geral

$$\phi(\mathbf{R}) = C e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \quad (5.21)$$

onde  $C$  é uma constante e  $\mathbf{P}$  é um vetor (constante) de direção arbitrária; o módulo de  $\mathbf{P}$  vale

$$P = \sqrt{2(m_1 + m_2) E_R} \quad (5.22)$$

A função  $\phi(\mathbf{R})$  representa o movimento do centro de massa do sistema, que é análogo ao de uma partícula de massa  $M = m_1 + m_2$  e energia  $E_R = \frac{P^2}{2M}$ . Esta função descreve ondas planas, indicando que o movimento do CM é o mesmo que de uma partícula livre. Isto corresponde ao resultado clássico de que o centro de massa move-se em linha reta com velocidade constante (na ausência de forças externas ao sistema, como é o caso que estamos analisando).

A Eq. (5.20) para o movimento relativo é a equação de Schrödinger para uma partícula equivalente tendo a massa igual ao valor da massa reduzida do sistema e movendo-se num campo central fixo,  $V(r) = -e^2/r$ . A energia do movimento relativo,  $E_r$ , é determinada como o autovalor deste problema de uma partícula equivalente. Para resolver esta equação, é conveniente introduzirmos a variável adimensional

$$\rho = \left(\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}\right)^{1/2} r = \beta r \quad (5.23)$$

e o parâmetro

$$\lambda = \left(\frac{\mu e^4}{2|E|\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (5.24)$$

Como  $V(r) = -e^2/r$  é um potencial central, então a solução da equação de Schrödinger pode ser escrita na forma

$$u(\mathbf{r}) = R(r) Y_{l,m}(r, \theta) \quad (5.25)$$

onde a função radial  $R(r)$  satisfaz a equação

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} - \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} - E \right) R(r) = 0. \quad (5.26)$$

Em termos da variável  $\rho$ , uma vez que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} &= \beta \frac{d}{d\rho} \\ \frac{d^2}{dr^2} &= \beta^2 \frac{d^2}{d\rho^2} \end{aligned}$$

tem-se

$$\beta^2 \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2\beta^2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} - \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m\rho^2} - \frac{\beta e^2}{\rho} - E \right) R = 0$$

ou

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R + \left( \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right) R = 0 \quad (5.27)$$

onde  $R = R(\rho)$ . Esta equação pode ser resolvida pelo método de série de potência; antes, porém, vamos extrair o comportamento assintótico da função  $R(\rho)$ . Para  $\rho$  muito grande, a equação torna-se

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R = 0$$

cujas soluções são do tipo  $R \approx e^{\pm\rho/2}$ . Como estamos interessados em soluções que não diverjam para  $\rho \rightarrow \infty$ , o comportamento assintótico para essas soluções é do tipo  $R \approx e^{-\rho/2}$ . Isto sugere que as soluções de (5.27) sejam da forma

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} w(\rho) \quad (5.28)$$

Substituindo-se esta função em (5.27), obtém-se uma equação para  $w(\rho)$ , ou seja,

$$\frac{d^2 w}{d\rho^2} - \left( 1 - \frac{2}{\rho} \right) \frac{dw}{d\rho} + \left( \frac{\lambda - 1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) w = 0. \quad (5.29)$$

Vamos considerar que  $w$  seja representada por um série de potência da forma

$$w(\rho) = \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j, \quad (a_0 \neq 0) \quad (5.30)$$

e substituímos este resultado na equação anterior. Disto resulta

$$\begin{aligned} \sum_{j=0} (j+s)(j+s-1) a_j \rho^{j+s-2} - \sum_{j=0} (j+s) a_j \rho^{j+s-1} + 2 \sum_{j=0} (j+s) a_j \rho^{j+s-2} + \\ + (\lambda-1) \sum_{j=0} a_j \rho^{j+s-1} - l(l+1) \sum_{j=0} a_j \rho^{j+s-2} = 0 \end{aligned}$$

Reagrupando os termos de mesma potência, obtém-se

$$\begin{aligned} \sum_{j=0} [(j+s)(j+s-1) + 2(j+s) - l(l+1)] a_j \rho^{j+s-2} + \\ + \sum_{j=0} [(\lambda-1) - (j+s)] a_j \rho^{j+s-1} = 0 \quad (5.31) \end{aligned}$$

O termo de menor potência aparece para  $j = 0$  na primeira soma da equação acima; igualando a zero o coeficiente deste termo, encontra-se

$$[s(s-1) + 2s - l(l+1)] a_0 = 0$$

Como  $a_0 \neq 0$ , por definição, encontra-se as soluções para a equação indicial

$$s(s-1) + 2s - l(l+1) = 0$$

que são

$$s = \begin{cases} l \\ -(l+1) \end{cases}$$

Nos interessa apenas a solução  $s = l$ , por razões já citadas anteriormente. Substituindo-se este valor de  $s = l$  em (5.31) e igualando a zero os coeficientes das demais potências, obtém-se a fórmula de recorrência

$$[(j+l)(j+l+1) + 2(j+l+1) - l(l+1)] a_{j+1} = -[\lambda - 1 - j - l] a_j$$

ou

$$\frac{a_{j+1}}{a_j} = - \frac{\lambda - 1 - j - l}{(j+l+1)(j+l+2) \underbrace{(j+l)(j+l+1) + 2(j+l+1)} - l(l+1)} \quad (5.32)$$

No limite  $j \rightarrow \infty$

$$\frac{a_{j+1}}{a_j} \rightarrow \frac{1}{j}$$

e

$$\frac{T_{j+1}}{T_j} j \rightarrow \infty \rightarrow \frac{\rho}{j}$$

que tem o comportamento idêntico ao da expansão da função  $e^\rho$  e, portanto, diverge para  $\rho \rightarrow \infty$ . Como nos casos já tratados anteriormente, devemos portanto *cortar* a série para um valor finito  $j = k \geq 0$ . Neste caso, todos os coeficientes das potências  $\rho^j$ , para  $j > k$ , serão nulos, isto é,  $a_{k+1} = a_{k+2} = \dots = 0$ . Disto seguem-se as condições dos autovalores

$$\lambda - 1 - k - l = 0$$

ou

$$\lambda = k + l + 1. \quad (5.33)$$

Introduzindo-se o número quântico principal  $n$ , definido por

$$n = k + l + 1, \quad (k, l = 0, 1, 2, \dots) \quad (5.34)$$

$n \geq l + 1$ , de (5.33) obtém-se

$$\lambda = n \quad (5.35)$$

e, de (5.24) implica:

$$-\frac{\mu e^4}{2E \hbar^2} = n^2$$

onde  $E = -|E|$  para estados ligados. Então

$$E = E_n = -\frac{\mu e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (5.36)$$

Os níveis de energia obtidos aqui, para o átomo de hidrogênio, são os mesmo que obteve Bohr com a mecânica quântica antiga.

Como podemos observar, os estados  $u_{n,l,m}$  são degenerados, uma vez que as energias correspondentes dependem apenas do número quântico principal,  $n$ . Assim, para um dado valor de  $n$ , existem  $n$  valores de  $l$ , satisfazendo a relação (5.34); por outro lado, existem  $2l + 1$  autofunções pertencentes ao autovalor  $E_n$ , correspondentes aos diferentes valores de  $m$ . O número total de degenerescência é portanto

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 1 + 3 + 5 + \cdots + (2n - 1) = n^2. \quad (5.37)$$

Além disto, existem dois estados possíveis para o elétron devido ao spin (que trataremos mais adiante) de modo que a degenerescência total, levando em conta o spin é

$$g_n = 2n^2 \quad (5.38)$$

As funções  $w = w_{n,l}(\rho)$  são da forma (cf. Eq. (5.30))

$$w_{n,l}(\rho) = \rho^l \sum_{j=0} a_j \rho^j \equiv \rho^l v_{n,l}(\rho) \quad (5.39)$$

e a equação satisfeita por  $v_{n,l}(\rho)$  é obtida pela substituição da expressão acima na equação (5.29), onde

$$\begin{aligned} \frac{dw}{d\rho} &= \rho^l \left( \frac{l}{\rho} v + \frac{dv}{d\rho} \right), \\ \frac{d^2w}{d\rho^2} &= \rho^l \left( \frac{l(l+1)}{\rho^2} v + \frac{2l}{\rho} \frac{dv}{d\rho} + \frac{d^2v}{d\rho^2} \right), \end{aligned}$$

e, finalmente

$$\rho \frac{d^2v}{d\rho^2} + ((2l + 1) + 1 - \rho) \frac{dv}{d\rho} + (n - l - 1) v = 0 \quad (5.40)$$

Esta equação é idêntica à equação para os polinômios de Laguerre [cf. Eq. (??)], com a seguinte identificação

$$\begin{aligned} \alpha &= 2l \\ p &= n - l - 1 \end{aligned} \quad (5.41)$$

Assim, as soluções de (5.40) são os polinômios de Laguerre  $L_p^\alpha$ , isto é,

$$v_{n,l}(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (5.42)$$

que foram definidos anteriormente.

Podemos agora escrever as autofunções completas para o átomo de hidrogênio, nas variáveis originais:

$$u_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \underbrace{N_{n,l} e^{-\beta r/2} (\beta r)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\beta r)}_{(5.43)} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (5.43)$$

onde  $\beta = \left(\frac{8\mu|E|}{\hbar^2}\right)^{1/2}$  foi definida na Eq. (5.23) e  $N_{n,l}$  é uma constante de normalização da função radial ( $Y_{l,m}$  já são normalizadas). Para determinarmos  $N_{n,l}$ , sabemos que

$$\int_0^\infty |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1$$

logo

$$|N_{n,l}|^2 \int_0^\infty e^{-\beta r} (\beta r)^{2l} |L_{n-l-1}^{2l+1}(\beta r)|^2 r^2 dr = 1$$

Fazendo  $t = \beta r \Rightarrow dr = \frac{1}{\beta} dt$

$$\frac{|N_{n,l}|^2}{\beta^3} \int_0^\infty e^{-t} t^{2l+2} |L_{n-l-1}^{2l+1}(t)|^2 dt = 1$$

ou ( $\alpha = 2l + 1$  e  $p = n - l - 1$ )

$$\frac{|N_{n,l}|^2}{\beta^3} \int_0^\infty e^{-t} t^{\alpha+1} |L_p^\alpha(t)|^2 dt = 1 \quad (5.44)$$

Esta integral de normalização difere da Eq. (??) pelo fato do integrando conter o termo  $t^{\alpha+1}$  ou invés de  $t^\alpha$ . Esta integral pode ser reduzida àquela, usando-se a fórmula de recorrência (Eq. (??)) para os polinômios de Laguerre, isto é,

$$t L_p^\alpha(t) = (2p + \alpha + 1) L_p^\alpha(t) - (p + 1) L_{p+1}^\alpha(t) - (p + \alpha) L_{p-1}^\alpha(t) \quad (5.45)$$

Agora, multiplicando-se esta equação por  $e^{-t} t^\alpha L_p^\alpha(t)$  e integrando, levando-se em conta a ortogonalidade dos polinômios de Laguerre, obtém-se

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-t} t^{\alpha+1} |L_p^\alpha(t)|^2 dt &= (2p + \alpha + 1) \int_0^\infty e^{-t} t^\alpha |L_p^\alpha(t)|^2 dt + \\ &+ (\dots) = 0 \text{ (ortogonalidade)} \underbrace{\int_0^\infty e^{-t} t^\alpha L_p^\alpha(t) L_{p+1}^\alpha(t) dt}_{+} + \\ &+ (\dots) = 0 \text{ (ortogonalidade)} \underbrace{\int_0^\infty e^{-t} t^\alpha L_p^\alpha(t) L_{p-1}^\alpha(t) dt}_{+} \end{aligned}$$

Com a ajuda da Eq. (??), isto é,  $\int_0^\infty e^{-t} t^\alpha |L_p^\alpha(t)|^2 dt = \Gamma(p + \alpha + 1) / p!$  obtém-se

$$\int_0^\infty e^{-t} t^{\alpha+1} |L_p^\alpha(t)|^2 dt = (2p + \alpha + 1) \frac{\Gamma(p + \alpha + 1)}{p!}. \quad (5.46)$$

Com este resultado,

$$\frac{|N_{n,l}|^2}{\beta^3} (2p + \alpha + 1) \frac{\Gamma(p + \alpha + 1)}{p!} = 1,$$

que, usando os parâmetros originais, encontramos finalmente

$$N_{n,l} = \beta^{3/2} \left( \frac{(n-l-1)!}{2n\Gamma(n+l+1)} \right)^{1/2} \quad (5.47)$$

A constante  $\beta$  definida em (5.23) pode ser reescrita, usando-se a Eq. (5.36), isto é

$$\beta = \beta_n = \frac{2}{a_0 n}, \quad (n = l + 1, l + 2, \dots) \quad (5.48)$$

onde

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (5.49)$$

é chamado de raio de Bohr, cujo valor é  $a_0 = 0,53 \times 10^{-8}$  cm = 0,53 Å.

Em termos destes parâmetros, as energias definidas em (5.43) tomam a forma

$$E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2} \quad (5.50)$$

que são as autoenergias do átomo de hidrogênio. Da mesma maneira, para as funções de onda encontramos

$$u_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{n,l} e^{-r/na_0} \left( \frac{2r}{na_0} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na_0} \right) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (5.51)$$

Como  $u_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$  e os  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  já são conhecidos, daremos a seguir exemplos de algumas funções  $R_{n,l}(r)$  para o átomo de hidrogênio.

### 5.2.1 Exemplos de funções $R_{n,l}(r)$ para o átomo de hidrogênio

Inicialmente, para o caso  $n = 1$  e  $l = 0$  temos

$$R_{1,0}(r) = N_{1,0} e^{-r/a_0} \left( \frac{2r}{a_0} \right)^1 L_0^1 \left( \frac{2r}{a_0} \right)$$

FIGURE 5.1.

De (5.47)

$$N_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{2}{a_0} \right)^{3/2} = 2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2}$$

e, de (??)

$$L_0^\alpha(t) = 1.$$

Logo:

$$R_{1,0}(r) = 2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad (5.52)$$

Para encontrarmos as outras funções, procedemos de modo semelhante. Abaixo relacionamos algumas dessas funções:

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \quad (5.53)$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{a_0\sqrt{3}} e^{-r/2a_0}$$

Na figura abaixo, representamos as funções radiais definidas acima.

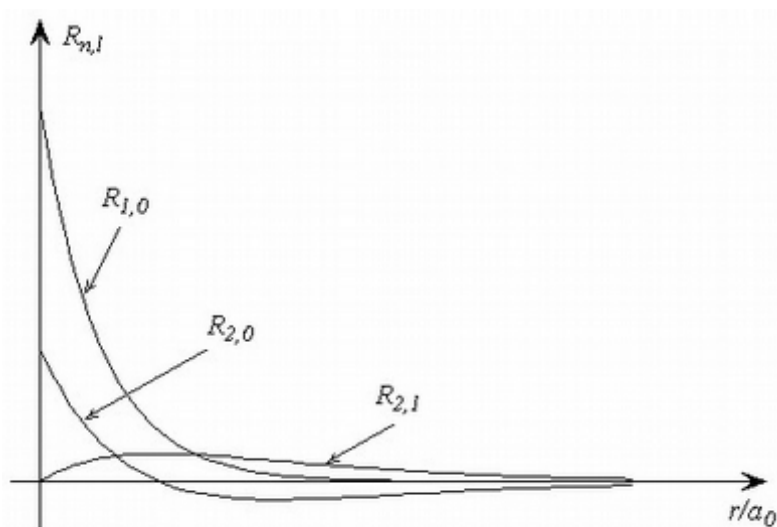


FIGURE 5.2.

Lembre-se que, quando  $r \rightarrow 0$ ,  $R_{n,l} \rightarrow r^l$  e assim, somente estados com  $l = 0$  (estados- $s$ ) têm probabilidade diferente de zero na origem (veja detalhes mais adiante).

### 5.3 Observações sobre as soluções para o átomo de hidrogênio

#### 5.3.1 Níveis de energia e a notação espectroscópica

De acordo com 5.36, as energias para o átomo de hidrogênio são dadas por

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$

e dependem, como podemos ver, apenas do número quântico principal  $n$ . Em consequência disso, vimos que os autoestados pertencentes aos autovalores  $E_n$  têm um grau de degenerescência  $g_n = n^2$  (sem levar em conta o spin do elétron). Isto significa que, para um dado valor de  $n$ , existem  $n^2$  autoestados pertencentes ao mesmo autovalor  $E_n$ , que correspondem aos diferentes valores permitidos de  $l$ , de acordo com a relação (5.34), isto é:

$$0 \leq l \leq n - 1.$$

O número quântico  $n$  define o que chamamos de camadas eletrônicas. Estas são especificadas pelas letras maiúsculas  $K$  ( $n = 1$ ),  $L$  ( $n = 2$ ),

FIGURE 5.3.

$M$  ( $l = 3$ ), etc. Por outro lado, o número quântico orbital,  $l$ , define as subcamadas eletrônicas. Por razões históricas, estas subcamadas são caracterizadas por letras minúsculas, na seguinte ordem:  $s$  ( $l = 0$ ),  $p$  ( $l = 1$ ),  $d$  ( $l = 2$ ),  $f$  ( $l = 3$ ),  $g$  ( $l = 4$ ), ..., seguindo a ordem alfabética.

Como se pode mostrar facilmente, cada camada eletrônica  $n$ , possui  $n$  subcamadas, correspondentes aos  $n$  valores possíveis de  $l$  (de 0 a  $n - 1$ ). Na notação espectroscópica, para especificarmos uma subcamada, indicamos em primeiro lugar a camada a que ela pertence (isto é, o valor de  $n$ ), seguida da letra que especifica o valor de  $l$ . Por exemplo, o estado fundamental do átomo de hidrogênio,  $n = 1$  (camada "K") tem apenas a subcamada  $s$  ( $l = 0$ ). Assim, para especificarmos que existe um elétron nessa subcamada, escreve-se:  $1s$ . A camada  $L$  (primeiro estado excitado) possui duas subcamadas:  $2s$ ,  $2p$ , etc.

Na figura abaixo, mostramos esquematicamente os níveis de energia para o átomo de hidrogênio, onde indicamos as primeiras quatro camadas e as correspondentes subcamadas.

Os números entre parênteses referem-se à degenerescência de cada subcamada  $l$ , correspondente aos  $(2l + 1)$  valores permitidos para o número quântico magnético  $m$ .

### 5.3.2 Distribuição de probabilidades

Sabemos que a probabilidade de se encontrar o elétron na posição  $\mathbf{r}$  de alguma região atômica é dada por  $|u_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 d\mathbf{r}$ . Uma vez que se trata

↑ E	l = 0	l = 1	l = 2	l = 3	...
n = 4	$\frac{4s}{(1)}$	$\frac{4p}{(3)}$	$\frac{4d}{(5)}$	$\frac{4f}{(7)}$	
n = 3	$\frac{3s}{(1)}$	$\frac{3p}{(3)}$	$\frac{3d}{(5)}$		
n = 2	$\frac{2s}{(1)}$	$\frac{2p}{(1)}$			
n = 1	$\frac{1s}{(1)}$				

FIGURE 5.4.

de um potencial esfericamente simétrico, a função de onda pode ser escrita como  $u_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$ , onde as variáveis angulares estão separadas da variável linear,  $r$ . Como sabemos, esta é uma propriedade geral de todos os potenciais que tenham este tipo de simetria. Além disto, vimos também que a função angular não depende da forma particular de  $V(r)$  e, portanto, é a mesma para todos eles. Torna-se então possível dividirmos o estudo da distribuição de probabilidades em duas partes: uma, abordando a parte angular e a outra, a parte radial dessa distribuição.

Parte angular da distribuição de probabilidades ( $Y_{l,m}$ )

Para estudarmos a distribuição de probabilidades em função dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ , vamos considerar os pontos, cuja distância até a origem tem um determinado valor  $r$  fixo. Assim, a probabilidade de se encontrar o elétron numa direção  $(\theta, \phi)$  é proporcional a  $|Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 \sim |P_{l,m}(\cos \theta)|^2$ , uma vez que  $|\Phi(\phi)|^2 = 1$  e, portanto, é independente de  $\phi$ . Observe também que, como estamos considerando um valor constante para a variável  $r$ , isto é, a distância medida ao longo da direção  $\theta$  e  $\phi$  é sempre a mesma, isto implica que o módulo quadrado da função radial,  $|R(r)|^2$ , é também uma constante. Em consequência disso, a distribuição de probabilidade pode ser construída por meio de uma superfície de revolução em torno do eixo- $z$ , cuja seção transversal representamos na figura abaixo para  $m = 0$  e  $l = 0, 1$  e  $2$ .

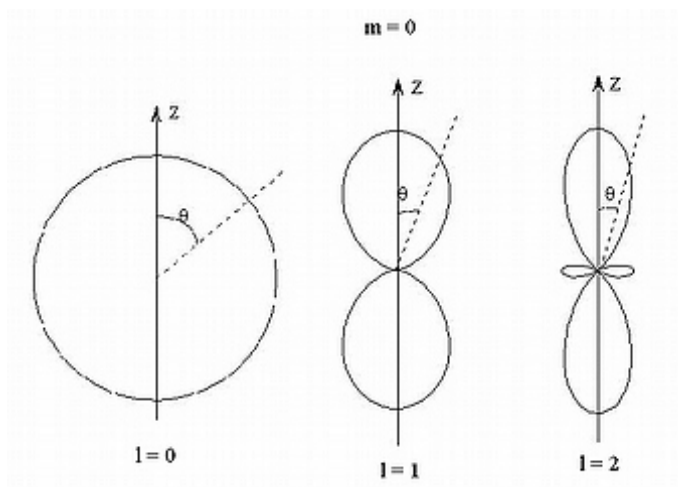


FIGURE 5.5. Representação em coordenadas polares de  $|Y_{l,m}|^2$  para  $l = 0, 1$  e  $2$  e  $m = 0$ . Essas funções são:  $|Y_{0,0}|^2 = \text{constante}$ ;  $|Y_{1,0}|^2 \approx \cos^2 \theta$  e  $|Y_{2,0}|^2 \approx (3 \cos^2 \theta - 1)^2$ . Observe que  $|Y_{0,0}|^2$  é esfericamente simétrico, mostrando que, como o momento angular é nulo, não há uma orientação preferencial da órbita eletrônica.

Parte radial da distribuição de probabilidades ( $R_{n,l}$ )

Neste caso, vamos fixar uma direção no espaço definida pelos ângulos polares  $\theta$  e  $\phi$  e analisar a distribuição de probabilidades em função da distância  $r$  do centro de forças. Em consequência disso, devemos considerar  $|Y_{l,m}|^2 = \text{constante}$ .

Como já sabemos, a probabilidade de se encontrar o elétron numa camada esférica de raio  $r$  e espessura  $dr$  é

$r^2 |R_{n,l}|^2$ . Na figura abaixo, mostramos algumas funções  $R_{n,l}$  e as respectivas probabilidades numa camada esférica.

Uma particularidade interessante que nos mostra essa figura é que as funções radiais para os elétrons- $s$  têm valores relativamente grandes para  $r$  pequeno. Dizemos então que os elétrons- $s$  descrevem órbitas penetrantes, que chegam muito próximo do núcleo. Os elétrons- $p$  são menos penetrantes e os  $d$ , menos ainda, e assim sucessivamente. Desta certa forma é fácil de se entender essas situações, se considerarmos o movimento radial sob a ação de uma força central, correspondente a um potencial efetivo

$$V_{\text{ef}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}.$$

Assim, para os estados- $s$ , isto é,  $l = 0$ , não existe a parte centrífuga do potencial. Logo, um elétron- $s$  ligado (com

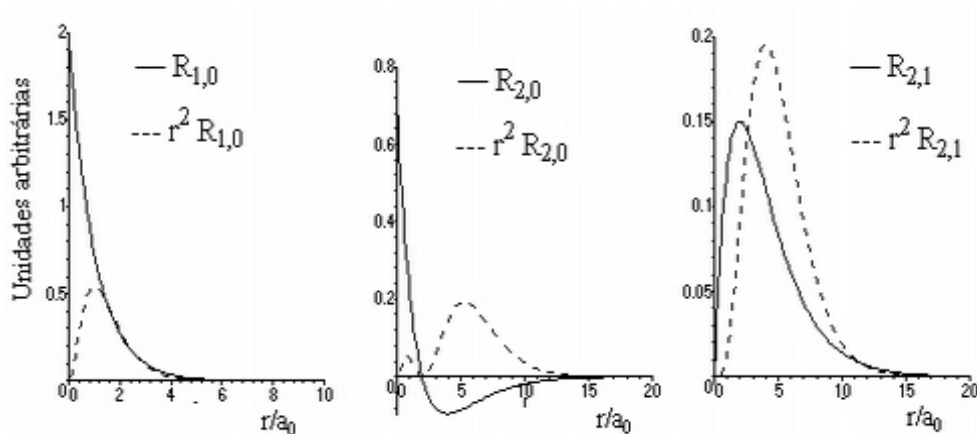


FIGURE 5.6. Representação de  $R_{n,l}(r)$  (linhas contínuas) e as respectivas densidades de probabilidades  $r^2 |R_{n,l}|^2$  (linhas pontilhadas).

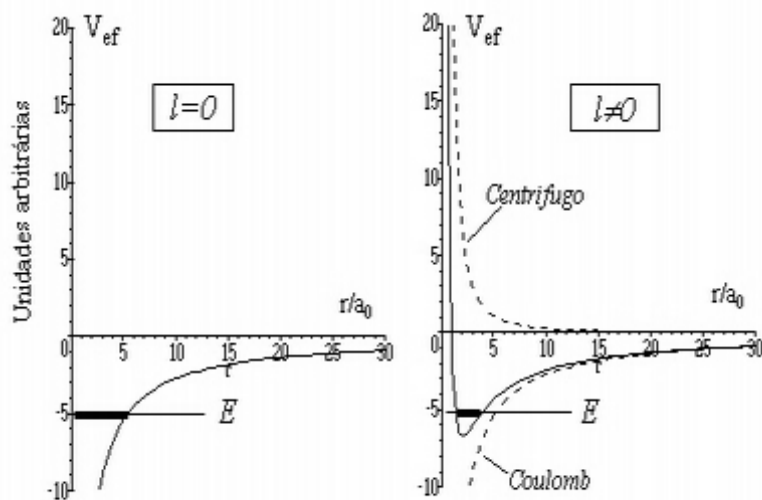


FIGURE 5.7. Representação esquemática do potencial efetivo para  $l = 0$  (esquerda) e  $l \neq 0$  (direita). Observe que, devido ao termo centrífugo para  $l \neq 0$ , o movimento do elétron fica restrito a uma pequena região classicamente permitida ( $E > V$ ) (região hachurada) entre os pontos de retorno para a energia considerada.

energia  $E$  (mostrada na figura) pode se mover classicamente entre  $r = a = 0$  e  $r = b > 0$ , onde  $V_{\text{ef}}(b) = E$ , tendo em consequência disso, acesso à origem.

Para  $l \neq 0$ , a presença do termo centrífugo restringe o movimento clássico do elétron entre os pontos  $r = c > 0$  e  $r = d > 0$ ,  $V_{\text{ef}}(c) = E$  e  $V_{\text{ef}}(d) = E$ . Quanticamente isto significa que a função de onda deve decrescer rapidamente fora da região classicamente permitida, devendo então ser muito pequena próximo da origem. Em conclusão, à medida que  $l$  cresce, menos penetrante se torna a órbita eletrônica.

# 6

## Interação de elétrons com campo eletromagnético

Na discussão sobre os aspectos gerais das soluções da equação de Schrödinger para potenciais com simetria esférica, vimos que os estados com momento angular  $l$  eram degenerados, com grau de degenerescência  $2l + 1$ , correspondentes aos valores permitidos para o número quântico magnético,  $m$ , onde  $|m| \leq l$ .

Como veremos neste capítulo, esta degenerescência intrínseca dos estados quânticos de sistemas isolados, somente pode ser removida, aplicando-se ao sistema uma força externa que não tenha simetria esférica. Para um sistema de partículas eletricamente carregadas, as forças provenientes de um campo magnético são desta natureza e permitem-nos a remoção desta degenerescência.

A equação de Schrödinger

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (6.1)$$

permite-nos uma descrição completa do movimento de uma partícula carregada sujeita a uma força eletrostática – como vimos para o átomo de hidrogênio –, porque estas forças sempre podem ser obtidas a partir de uma função potencial  $V(\mathbf{r})$ . Entretanto, se um campo magnético está presente, a força total sobre uma partícula de carga elétrica  $q$  é dada pela fórmula de Lorentz, isto é,

$$\mathbf{F} = q \left( \mathbf{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B} \right) \quad (6.2)$$

onde  $\mathbf{E}$  é o campo elétrico e  $\mathbf{B}$ , a indução magnética;  $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$  é a velocidade da partícula. Esta força dependente da velocidade não pode ser

descrita por uma função potencial e, portanto, existe a necessidade de encontrarmos uma generalização conveniente da equação de Schrödinger que nos permita descrever os efeitos de um campo magnético.

Para obtermos tal generalização, lançaremos mão do princípio da correspondência, na forma que foi enunciado por Dirac:

*Os operadores quânticos  $\hat{f}$  e  $\hat{g}$  que na teoria quântica substituem as funções  $f$  e  $g$  definidas classicamente, devem sempre ser tais que o comutador de  $\hat{f}$  e  $\hat{g}$  correspondam ao colchete de Poisson de  $f$  e  $g$ , de acordo com a transformação*

$$i\hbar \{f, g\} \rightarrow [\hat{f}, \hat{g}] \quad (6.3)$$

Em termos objetivos, o que faremos é encontrar inicialmente a Hamiltoniana clássica do problema e, em seguida, substituiremos as grandezas clássicas por seus operadores quânticos. Neste ponto é importante revisarmos a mecânica clássica no que diz respeito à formulação Lagrangeana<sup>1</sup> para a obtenção da Hamiltoniano clássica de um sistema sujeito a um campo eletromagnético.

## 6.1 Sistema clássico sujeito a um potencial eletromagnético

A equação de Newton para uma partícula sujeita a uma força eletromagnética é, como sabemos,

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = q \left[ \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \right], \quad (6.4)$$

onde os campos podem ser obtidos dos potenciais escalar  $\Phi(\mathbf{r}, t)$  e vetorial  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  através das relações:<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\vec{\nabla}\Phi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \vec{\nabla} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (6.5)$$

<sup>1</sup>Veja, por exemplo, H. Goldstein: *Mecânica Clássica*, pág. 262

<sup>2</sup>Veja, por exemplo, Panofsky and Phyllips: *Classical Electricity and Magnetism*, pág. 240.

onde  $c$  é a velocidade da luz.<sup>3</sup>

Vamos agora reescrever a equação de movimento (6.4) na forma Lagrangeana, isto é:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} \quad (6.9)$$

onde  $x_i$  e  $v_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) são as componentes cartesianas dos vetores  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{v}$ . Para isto, substituímos a Eq. (6.5) em (6.4), isto é

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{q}{c} \left[ -c \vec{\nabla} \Phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \mathbf{v} \times (\vec{\nabla} \times \mathbf{A}) \right] \quad (6.10)$$

e usamos a identidade vetorial

$$\mathbf{v} \times (\vec{\nabla} \times \mathbf{A}) = \vec{\nabla} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - (\mathbf{v} \cdot \vec{\nabla}) \mathbf{A} \quad (6.11)$$

para obtermos

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{q}{c} \left[ -c \vec{\nabla} \Phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \vec{\nabla} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - (\mathbf{v} \cdot \vec{\nabla}) \mathbf{A} \right]$$

ou

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -q \vec{\nabla} \Phi - \frac{q}{c} \left[ \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \vec{\nabla}) \mathbf{A} \right] + \frac{q}{c} \vec{\nabla} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) \quad (6.12)$$

onde a quantidade

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \vec{\nabla}) \mathbf{A} \quad (6.13)$$

é a derivada total de  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  em relação ao tempo. Desta maneira a equação (6.12) fica

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -q \vec{\nabla} \Phi - \frac{q}{c} \frac{d\mathbf{A}}{dt} + \frac{q}{c} \vec{\nabla} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A})$$

---

<sup>3</sup>É evidente, por inspeção de (6.5), que a escolha dos potenciais  $\Phi$  e  $\mathbf{A}$  não é unívoca; por exemplo, as transformações

$$\begin{aligned} \Phi'(\mathbf{r}, t) &= \Phi(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \\ \mathbf{A}'(\mathbf{r}, t) &= \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \vec{\nabla} f(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (6.6)$$

deixam os campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  inalterados. Isto significa que, se qualquer lei física envolvendo interação eletromagnética for expressa em termos de  $\Phi$  e  $\mathbf{A}$ , então tal lei deve ser invariante pela transformação do tipo (6.6). Estas transformações são normalmente conhecidas como *transformações de calibre* (ou *transformações de "gauge"*) e a lei física que é invariante sob tal transformação é dita ser invariante de *gauge*. Tanto a mecânica clássica, como a mecânica quântica, possuem tais invariâncias. Os *gauges* mais usados são:

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (\textit{gauge de Coulomb}) \quad (6.7)$$

e

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0 \quad (\textit{gauge de Lorentz}) \quad (6.8)$$

que ainda pode ser reescrita como

$$\frac{d}{dt} \left( m\mathbf{v} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) = -q\vec{\nabla}\Phi + \frac{q}{c} \vec{\nabla}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) \quad (6.14)$$

Como as componentes de  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{v}$  são variáveis independentes, é possível escrevermos o último termo da equação acima na forma

$$\frac{q}{c} \vec{\nabla}(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) = \frac{1}{2m} \vec{\nabla} \left[ \left( m\mathbf{v} + \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \left( \frac{q}{c} \right)^2 A^2 \right] \quad (6.15)$$

e assim a equação (6.14) torna-se finalmente

$$\frac{d}{dt} \left( m\mathbf{v} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) - \vec{\nabla} \left\{ \frac{1}{2m} \left[ \left( m\mathbf{v} + \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \left( \frac{q}{c} \right)^2 A^2 \right] - q\Phi \right\}. \quad (6.16)$$

Comparando-se esta equação com a forma mostrada em (6.9), obtém finalmente a Lagrangeana

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2m} \left[ \left( m\mathbf{v} + \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \left( \frac{q}{c} \right)^2 A^2 \right] - q\Phi. \quad (6.17)$$

O momento conjugado, definido por<sup>1</sup>

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_i},$$

é, neste caso

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c} \mathbf{A} \quad (6.18)$$

Observe neste equação, que o momento conjugado  $\mathbf{p}$  não é o momento mecânico ( $\tilde{\mathbf{\Pi}} = m\mathbf{v}$ ) como o qual estamos acostumados a trabalhar. Aqui,  $\mathbf{p}$  é o chamado *momento eletromagnético* que está relacionado com o momento mecânico através da relação  $\mathbf{p} = \tilde{\mathbf{\Pi}} + \frac{q}{c} \mathbf{A}$ .

A Hamiltoniana do sistema é uma função dos pares conjugados  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{p}$ , de acordo com a definição

$$\begin{aligned} H &= \sum_i p_i v_i - \mathcal{L} \\ &= \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} - \mathcal{L} \end{aligned} \quad (6.19)$$

Da Eq. (6.18) obtemos

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m} \left( \mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) \quad (6.20)$$

e, assim,

$$\begin{aligned}
 H &= \left( m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A} \right) \cdot \mathbf{v} - \left\{ \frac{1}{2m} \left[ \left( m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A} \right)^2 - \left( \frac{q}{c} \right)^2 A^2 \right] - q\Phi \right\} \\
 &= mv^2 + \frac{q}{c}\mathbf{A} \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{2}mv^2 - \frac{q}{c}\mathbf{A} \cdot \mathbf{v} - \frac{q^2}{2mc^2}A^2 + \frac{q^2}{2mc^2} + q\Phi \\
 &= \frac{1}{2}mv^2 + q\Phi
 \end{aligned}$$

ou, em termos do momento  $\mathbf{p}$ ,

$$H = \left( \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right)^2 + q\Phi \quad (6.21)$$

que é a Hamiltoniana para o movimento de uma partícula de carga  $q$  num campo eletromagnético.

## 6.2 Sistema quântico sujeito a um potencial eletromagnético

Para descrevermos o sistema quântico sujeito a um potencial eletromagnético, precisamos do encontrar o operador Hamiltoniano para esse sistema. Para isto, vamos usar o princípio da correspondência descrito anteriormente, que, basicamente, consiste nas substituições

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r} &\rightarrow \hat{\mathbf{r}} \\
 \mathbf{p} &\rightarrow \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}
 \end{aligned} \quad (6.22)$$

na Hamiltoniana do sistema clássico. Assim, a equação de Schrödinger que descreve este sistema é

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (6.23)$$

cujo Hamiltoniano é dado por

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar\vec{\nabla} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right)^2 + q\Phi. \quad (6.24)$$

Por enquanto, vamos apenas considerar campos eletromagnéticos estáticos, tal que o operador  $\hat{H}$  não depende do tempo. Em consequência disto, sabemos que as funções de onda são do tipo estacionárias, cuja dependência temporal para os estados de energia  $E$  é dada por

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r}) e^{iEt/\hbar} \quad (6.25)$$

onde  $u(\mathbf{r})$  satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\frac{1}{2m} \left( -i\hbar\vec{\nabla} - \frac{q}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 u(\mathbf{r}) + q\Phi(r) u(\mathbf{r}) = E u(\mathbf{r}) \quad (6.26)$$

Fazendo-se a expansão do termo quadrático, isto é,<sup>4</sup>

$$\frac{1}{2m} \left( -i\hbar\vec{\nabla} - \frac{q}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 u(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \left[ -\hbar^2\nabla^2 u + \left( \frac{q}{c} \right)^2 A^2 u + \frac{ie\hbar}{c}\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{A}u) + \frac{ie\hbar}{c}\mathbf{A} \cdot \vec{\nabla} u \right]$$

e, usando-se a identidade vetorial,

$$\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{A}u) = (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A})u + \mathbf{A} \cdot \vec{\nabla} u$$

encontra-se

$$\frac{1}{2m} \left( -i\hbar\vec{\nabla} - \frac{q}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 u(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{q^2}{2mc^2}A^2 + \frac{ie\hbar}{2mc}(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A}) + \frac{iq\hbar}{mc}\mathbf{A} \cdot \vec{\nabla} \right] u(\mathbf{r})$$

Desta maneira podemos reescrever a equação de Schrödinger na forma mais explícita:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u + \frac{iq\hbar}{2mc}(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A})u + \frac{iq\hbar}{mc}\mathbf{A} \cdot \vec{\nabla} u + \frac{q^2}{2mc^2}A^2 u + q\Phi(r)u = E u \quad (6.27)$$

No caso de um campo magnético uniforme, podemos escolher o potencial vetorial na forma

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}, \quad (6.28)$$

o que pode ser facilmente verificado diretamente da relação

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \vec{\nabla} \times \mathbf{A} \\ &= \frac{1}{2}\vec{\nabla} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2} \left[ \underbrace{3(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{r})\mathbf{B}} - (\mathbf{B} \cdot \vec{\nabla})\mathbf{r} \right] \\ &= \frac{1}{2}(3\mathbf{B} - \mathbf{B}) \\ &= \mathbf{B}, \end{aligned}$$

---

<sup>4</sup>Aqui devemos tomar cuidado, pois estamos tratando com operadores diferenciais, onde a ordem dos termos torna-se importante. Não esqueça também de levar em conta a função sobre a qual atuam esses operadores.

como devia ser.

Assim, o segundo termo de (6.27) fica

$$\begin{aligned} \frac{iq\hbar}{2mc} (\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A}) u &= \left( \frac{iq\hbar}{2mc} \times \frac{1}{2} \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}) \right) u \\ &= \frac{iq\hbar}{4mc} \left[ \mathbf{r} \cdot \mathbf{0} \text{ (B uniforme)} \underbrace{(\vec{\nabla} \times \mathbf{B})}_{=0} - \mathbf{B} \cdot \mathbf{0} \underbrace{(\vec{\nabla} \times \mathbf{r})}_{=0} \right] u \end{aligned}$$

e o terceiro

$$\begin{aligned} \frac{iq\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \vec{\nabla} u &= \frac{iq\hbar}{mc} [\mathbf{B} \times \mathbf{r} \cdot \vec{\nabla}] u \\ &= \frac{iq\hbar}{mc} [\mathbf{B} \cdot \mathbf{r} \times \vec{\nabla}] u \\ &= -\frac{q}{2mc} \mathbf{B} \cdot \left( \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right) u \\ &= \left( -\frac{q}{2mc} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \right) u \end{aligned} \quad (6.30)$$

onde  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$  é o operador momento angular.

Substituindo (6.29) e (6.30) em (6.27) encontramos finalmente

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u - \frac{q}{2mc} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}) u + \frac{e^2}{8mc^2} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 u + q\Phi(r) u = E u \quad (6.31)$$

que é a equação de Schrödinger procurada.

### 6.2.1 Efeito Zeeman normal

Passemos agora ao estudo dos efeitos das interações de partículas carregadas com campos eletromagnéticos. Consideremos inicialmente uma partícula de carga  $q$  sujeito apenas ao potencial eletrostático. Neste caso, sabemos que os estados quânticos de energia  $E_0$  para uma partícula colocada num campo esfericamente simétrico são descritos por funções de onda da forma

$$u = R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (6.32)$$

que são autofunções da equação de Schrödinger

$$H_0 u = E u \quad (6.33)$$

onde

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + q\Phi(r) \quad (6.34)$$

e  $q\Phi(r)$  é a energia potencial eletrostática.<sup>5</sup> Se o sistema está sujeito ainda a um campo magnético uniforme, a equação de Schrödinger, como vimos, torna-se

$$H u \equiv H_0 u - \frac{q}{2mc} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}) u = E u \quad (6.35)$$

onde desprezamos o termo quadrático<sup>6</sup> da Eq. (6.31). É comum definirmos

$$-\frac{q}{2mc} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

com  $\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2mc} \mathbf{L} = \frac{\mu_0}{\hbar} \mathbf{L}$ , onde  $\mu_0 = \frac{q\hbar}{2mc}$ . Para o elétron,  $q = -e$ ,  $\mu_0 = -0,972 \times 10^{-20}$  erg/gauss é conhecido como o magneton de Bohr.

Retornando à equação (6.35), vamos escolher a direção do eixo- $z$ , que é arbitrária, como paralela ao campo magnético, isto é,

$$\mathbf{B} = B_0 \hat{\mathbf{z}}$$

Com essa escolha, podemos escrever,

$$H u = H_0 u - \frac{\mu_0 B_0}{\hbar} \hat{L}_z u = E u$$

Como  $\hat{L}_z u = L_z R Y_{l,m} = R L_z Y_{l,m} = (m\hbar) u$ , onde  $m$  é o número quântico magnético, usando (6.33), obtém-se

$$H u = (E_0 - m\mu_0 B_0) u = E u \quad (6.36)$$

que corresponde a um estado, cuja energia é

$$E = E_0 - m\mu_0 B_0 \quad (6.37)$$

onde  $\mu_0 < 0$  se a partícula for o elétron.

Isto mostra que a degenerescência relacionada com a simetria rotacional é removida, uma vez que os estados com momento orbital  $l$  são separados pelo campo magnético em  $2l+1$  componentes distintas, que são igualmente espaçadas na escala da energia. Isto é mostrado na figura abaixo, para os estados  $p$  ( $l=1$ ) e  $d$  ( $l=2$ ).

A figura mostra, também, as possíveis transições entre os estados iniciais  $d$  e os estados finais  $p$ . Como veremos mais adiante, existem regras de seleção de acordo com as quais apenas são permitidas transições entre os estados iniciais e finais para as quais os valores de  $m$  sofrem variação  $\Delta m = 0, \pm 1$ .

<sup>5</sup>Para o átomo de hidrogênio, onde o elétron de carga  $q = -e$  está sujeito a um potencial eletrostático devido à carga  $e$  do próton, a energia potencial vale  $q\Phi = -e^2/r$ .

<sup>6</sup>Pouca contribuição.

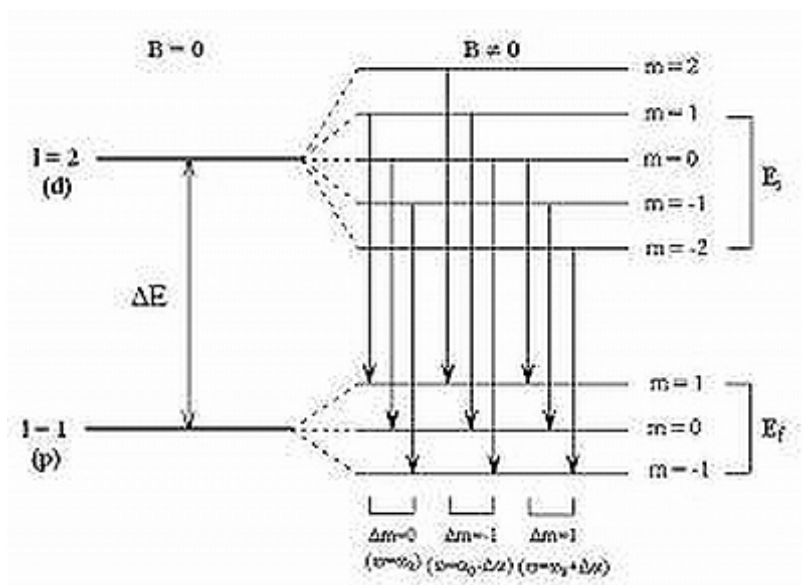


FIGURE 6.1.

Havendo tais transições, pode-se facilmente calcular a frequência da luz emitida, usando a fórmula

$$\begin{aligned}
 \omega &= \frac{E_i - E_f}{\hbar} \\
 &= \frac{1}{\hbar} [(E_{0,i} - m_i \mu_0 B_0) - (E_{0,f} - m_f \mu_0 B_0)] \\
 &= \frac{E_{0,i} - E_{0,f}}{\hbar} + (m_f - m_i) \frac{\mu_0 B_0}{\hbar}
 \end{aligned}$$

ou

$$\omega = \omega_0 + \left( \frac{\mu_0 B_0}{\hbar} \right) \Delta m \quad (6.38)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência para  $B = 0$ . Podemos observar que, ainda que haja nove transições possíveis, o espectro de transição  $d \rightarrow p$  num campo magnético, possui apenas três linhas, uma vez que as transições correspondentes ao mesmo  $\Delta m$  possuem a mesma frequência. Isto também é representado na figura anterior. Este efeito é conhecido como efeito Zeeman normal, que foi observado e explicado (classicamente) pela primeira vez por P. Zeeman em 1896.

Levando-se em conta o spin do elétron, a interação deste com o campo magnético resulta num efeito não conhecido classicamente e, por isto mesmo, chamado de efeito Zeeman anômalo. Apesar do nome, o efeito Zeeman anô-

malo é o mais comumente observado. Voltaremos a este assunto, quando estudarmos o spin.

# 7

## Adição de momentos angulares. Coeficientes de Clebsch-Gordan

Dado um sistema de duas partículas, por exemplo, cada uma com momento angular  $\mathbf{L}_1$  e  $\mathbf{L}_2$ , o momento angular total do sistema,  $\mathbf{L}$ , pode ser escrito como<sup>1</sup>

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 \quad (7.1)$$

que representa a composição (ou adição) dos momenta  $\mathbf{L}_1$  e  $\mathbf{L}_2$ . Pode ocorrer que o sistema seja constituído por duas partículas de spin  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$ , e o spin total  $\mathbf{S}$  pode também ser dado por (7.1). Outras situações também são possíveis.

Uma vez que iremos tratar de maneira generalizada o problema da adição de momentos angulares (orbital e/ou spin) é conveniente introduzirmos um novo símbolo. Denominamos de  $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2, \dots$ , etc, os momentos angulares parciais, e de  $\mathbf{J}$ , o momento total do sistema. Com esta nova simbologia, a equação (7.1) pode ser representada por

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (7.2)$$

A importância do momento angular total tem sua origem ainda na mecânica clássica. Para verificarmos isto, analisaremos as seguintes situações, classicamente.

---

<sup>1</sup>Este problema pode ser generalizado para um número arbitrário de momentos angulares.

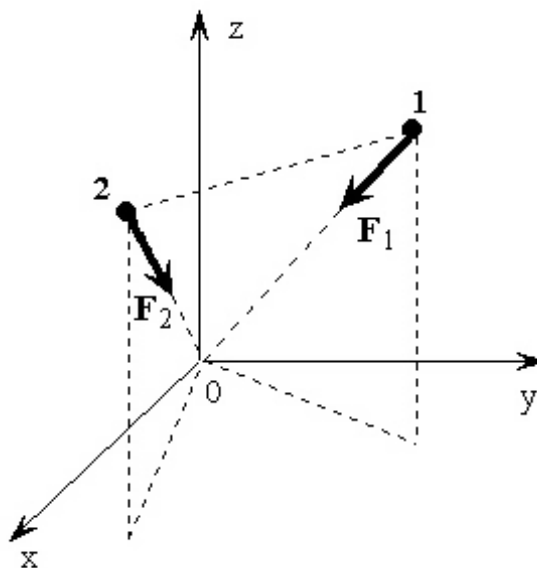


FIGURE 7.1.

### 7.1 Análise clássica de um sistema de partículas não-interagentes

Dado um sistema de duas (ou mais) partículas não interagentes entre si, sujeitas a um campo de força central (veja figura abaixo). Isto equivale a dizer que as duas partículas, 1 e 2, estão sujeitas a forças, cujas linhas de ação passam pela origem, localizada no centro de forças.

Das leis de Newton, obtém-se que a variação temporal do momento angular de uma partícula, medido em relação a qualquer ponto fixo, é igual ao momento da força (torque) em relação a este mesmo ponto, isto é,

$$\frac{d\mathbf{J}_i}{dt} = \tilde{\tau}_i \quad (7.3)$$

onde  $\mathbf{J}_i$  ( $\tilde{\tau}_i$ ) é o momento angular (torque) da  $i$ -ésima partícula do sistema. No caso de nossa análise, tomando o ponto fixo como a origem  $O$ , o torque tanto da força  $\mathbf{F}_1$  como da força  $\mathbf{F}_2$  são nulos (veja figura). De acordo com (7.3), conclui-se que

$$\frac{d\mathbf{J}_1}{dt} = \frac{d\mathbf{J}_2}{dt} = \frac{d\mathbf{J}}{dt} = 0,$$

isto é,  $\mathbf{J}_1$ ,  $\mathbf{J}_2$  e  $\mathbf{J}$  não variam com o tempo e, portanto, essas grandezas são consideradas *constantes de movimento*.

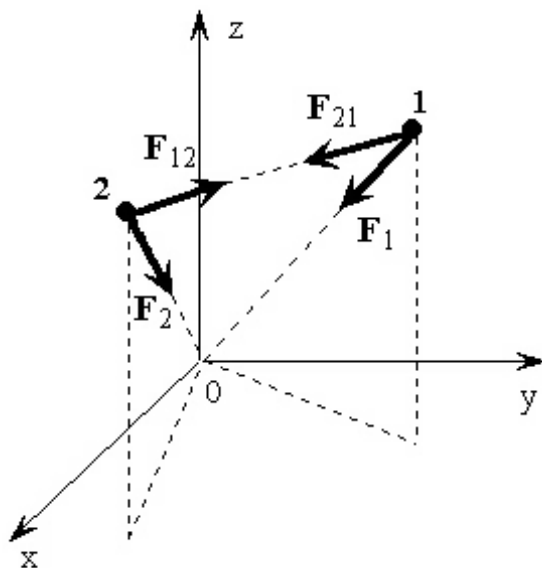


FIGURE 7.2.

## 7.2 Análise clássica de um sistema de partículas interagentes

Introduzindo-se interações entre as partículas do caso anterior, a situação se modifica, como podemos ver a seguir (veja figura abaixo).

No caso com interações entre as partículas, os torques individuais,  $\tilde{\tau}_i$ , não serão mais nulos, o que implica, segundo (7.3), que os momentos angulares  $\mathbf{J}_1$  e  $\mathbf{J}_2$  deixam de ser constantes de movimento. Entretanto, admitindo-se que as interações obedeçam o princípio da ação e reação (isto é,  $\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21}$ ), os torques parciais se compensam, tal que o torque total se anula.

Podemos então escrever

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = 0$$

o que nos garante que, mesmo introduzindo-se interações entre as partículas, o momento angular total do sistema,  $\mathbf{J}$ , é uma constante de movimento.

Uma análise sob o ponto de vista quântico também resulta na conservação do momento angular total. Como as constantes de movimento são usadas para simplificar as soluções de problemas, tanto na mecânica clássica como na quântica, vemos aí a importância do momento angular total de um sistema de partículas.

Visto desta forma, nosso objetivo neste capítulo é estudar um método, pelo qual seja possível realizar a operação  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 + \dots$ , levando em conta a natureza de operadores que são os  $\mathbf{J}$ .

Do ponto de vista clássico, a adição de dois vetores, de um modo geral, obedece a álgebra vetorial ordinária, tal que, uma operação do tipo daquela mostrada na equação (7.2) é facilmente realizada, resultando em

$$\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z) \quad (7.4)$$

onde

$$J_x = J_{1,x} + J_{2,x}, \quad J_y = J_{1,y} + J_{2,y}, \quad J_z = J_{1,z} + J_{2,z}. \quad (7.5)$$

Este resultado nos diz que, para determinarmos o vetor  $\mathbf{J}$ , precisamos conhecer simultaneamente todas as componentes dos vetores  $\mathbf{J}_i$ . Como sabemos, classicamente isto é possível, resultando daí o êxito do método vetorial empregado.

Entretanto, vemos que o método vetorial ordinário é inadequado para a situação quântica, uma vez que o princípio da incerteza nos "proíbe" conhecer, simultaneamente, as três componentes de um momento angular. Para se aplicar a esta situação, foi necessário desenvolverem-se outros métodos.<sup>2</sup> Antes, porém, de estudarmos um método geral para se obter a "soma" vetorial" mostrada em (7.2), vamos considerar um caso particular de um sistema de duas partículas, cada uma com spin  $s = 1/2$ .

### 7.3 Adição de dois spins 1/2

Seja um sistema de duas partículas de spin 1/2 cada uma. Este sistema pode ser, por exemplo, o nêutron e o próton no núcleo do deutério. Vamos considerar que  $\mathbf{S}_1$  seja o operador para o primeiro spin (do nêutron) e  $\mathbf{S}_2$ , para o segundo (do próton). O spin total do sistema é definido simbolicamente por

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2. \quad (7.6)$$

Em primeiro lugar, devemos notar que  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$  são operadores referentes a partículas diferentes e, por isto, o comutador deles se anula, isto é,

$$[\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2] = 0. \quad (7.7)$$

Além disso, existem duas orientações diferentes para cada spin, que denotaremos por  $\pm 1/2$  e, portanto, quatro estados linearmente independentes

---

<sup>2</sup>É bom lembrar que não é a primeira vez em nosso estudo que deparamos com situações em que o método vetorial mostra-se inadequado para tratar operadores vetoriais. De fato, quando do momento angular encontramos uma expressão  $\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar\mathbf{L}$ , mostrando que o produto vetorial de um operador vetorial por ele mesmo nem sempre é nulo, como poderíamos esperar da álgebra vetorial.

para o sistema de dois spins; isto é, o espaço dos estados é quadridimensional. Escolhendo o eixo de quantização ao longo de  $\hat{\mathbf{z}}$ , podemos escrever o conjunto desses estados, usando a notação de Dirac  $|m_1, m_2\rangle$ , que explicitamente:<sup>3</sup>

$$\{|m_1, m_2\rangle\} = \{|+1/2, +1/2\rangle, |+1/2, -1/2\rangle, |-1/2, +1/2\rangle, |-1/2, -1/2\rangle\} \quad (7.8)$$

O estado  $|+1/2, -1/2\rangle$ , por exemplo, significa que a projeção do spin  $\mathbf{S}_1$  ao longo da direção- $z$  (isto é,  $m_1$ ) é  $m_1 = +\frac{1}{2}\hbar$  e de  $\mathbf{S}_2$ ,  $m_2 = -\frac{1}{2}\hbar$ , e assim por diante.

Os vetores (7.8) são autoestados dos observáveis  $S_1^2$ ,  $S_{1z}$ ,  $S_2^2$ ,  $S_{2z}$ , isto é:

$$\begin{cases} S_1^2 |m_1, m_2\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |m_1, m_2\rangle \\ S_{1z} |m_1, m_2\rangle = m_1\hbar |m_1, m_2\rangle \end{cases} \quad (7.9)$$

$$\begin{cases} S_2^2 |m_1, m_2\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |m_1, m_2\rangle \\ S_{2z} |m_1, m_2\rangle = m_2\hbar |m_1, m_2\rangle \end{cases}$$

Pode-se mostrar facilmente que o spin total obedece às relações de comutação apropriadas para momentos angulares, isto é,

$$\begin{cases} [S_x, S_y] = i\hbar \\ [S_y, S_z] = i\hbar \\ [S_z, S_x] = i\hbar \end{cases} \quad (7.10)$$

Da mesma forma que qualquer outro momento angular, só podemos especificar simultaneamente os autoestados de  $S^2$  e  $S_z$  (ou de outra componente, dependendo da escolha do eixo de quantização; neste caso estamos considerando o eixo- $z$ ).

Como existem quatro estados independentes de dois spin, esperamos que hajam quatro autoestados linearmente independentes de  $S^2$  e  $S_z$ . Vamos indicar esses estados por  $|s, m\rangle$ . Nossa tarefa é construir os estados  $|s, m\rangle$  em termos dos estados  $|m_1, m_2\rangle$ , o que, evidentemente, trata-se de um problema de mudança de base. Para complementar esta seção, devemos lembrar que os vetores  $|s, m\rangle$  satisfazem às equações

$$\begin{aligned} S^2 |s, m\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |s, m\rangle, \\ S_z |s, m\rangle &= m\hbar |s, m\rangle. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Além disso, uma vez que  $[S^2, S_1^2] = [S^2, S_2^2] = 0$ ,  $|s, m\rangle$  também é autoestado de  $S_1^2$  e  $S_2^2$ , pertencentes ao mesmo autovalor, isto é:<sup>4</sup>

$$S_1^2 |s, m\rangle = S_2^2 |s, m\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 |s, m\rangle. \quad (7.12)$$

<sup>3</sup>Na verdade  $|m_1, m_2\rangle \equiv |s_1, s_2, m_1, m_2\rangle$ , onde omitimos  $s_1 = s_2 = 1/2$ .

<sup>4</sup>Lembre-se que  $S_1^2$  e  $S_2^2$  são grandezas escalares e, portanto, seus "valores" não dependem da base usada para representá-los.

### 7.3.1 Autovalores de $S_z$

Uma vez que a base procurada  $|s, m\rangle$  envolve autovalores de  $S_z$ , vamos agora determiná-los. Sabemos que a componente- $z$  do spin total pode ser escrita como a soma das componentes dos spins individuais, isto é,

$$S_z = S_{1z} + S_{2z} \quad (7.13)$$

e, portanto,

$$[S_z, S_{1z}] = [S_z, S_{2z}] = 0. \quad (7.14)$$

Assim sendo, os vetores  $|m_1, m_2\rangle$  da base antiga são também autoestados de  $S_z$ . Para determinarmos seus autovalores, usamos as equações (7.9) e (7.14). Logo:

$$\begin{aligned} S_z |m_1, m_2\rangle &\equiv (S_{1z} + S_{2z}) |m_1, m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2)\hbar |m_1, m_2\rangle. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Explicitamente, temos

$$\begin{aligned} S_z \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle &= \hbar \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ S_z \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= 0 \\ S_z \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle &= 0 \\ S_z \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= -\hbar \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (7.16)$$

Portanto, com o ordenamento da base que estamos adotando, os autovalores de  $S_z$  são  $\hbar, 0, 0, -\hbar$ . É possível então encontrar uma representação matricial para o operador  $S_z$  na base  $|m_1, m_2\rangle$ . Para isto, basta calcularmos os elementos de matriz desse operador entre os estados da base considerada. Assim, denotando por  $(S_z)_{ij}$  os elementos de matriz do operador  $S$  entre os estados  $i$  e  $j$  ( $i, j = 1, 2, 3, 4$ ) daquela base, onde, devido ao ordenamento dos estados na base que estamos considerando, isto é,

$$\begin{aligned} |1\rangle &\equiv \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ |2\rangle &\equiv \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ |3\rangle &\equiv \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ |4\rangle &\equiv \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (7.17)$$

os elementos de matriz podem ser facilmente calculados com a ajuda da equação (7.16) e da ortogonalidade dos estados,

$$\begin{aligned} (S_z)_{1,1} &\equiv \langle 1 | S_z | 1 \rangle = \hbar \\ (S_z)_{1,2} &\equiv \langle 1 | S_z | 2 \rangle = 0 \\ &\vdots \\ (S_z)_{2,1} &\equiv \langle 2 | S_z | 1 \rangle = 0 \\ (S_z)_{2,2} &\equiv \langle 2 | S_z | 2 \rangle = 0 \\ &\vdots \\ (S_z)_{4,4} &\equiv \langle 4 | S_z | 4 \rangle = -\hbar \end{aligned} \quad (7.18)$$

Então, a representação matricial de  $S_z$  na base antiga  $|m_1, m_2\rangle$  é dada por<sup>5</sup>

$$\underline{S}_z = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\hbar \end{pmatrix}_{|m_1, m_2\rangle} \quad (7.19)$$

### 7.3.2 Autovalores de $S^2$

Os estados da base original  $|m_1, m_2\rangle$  não são autoestados do operador  $S^2$ , uma vez que este operador não comuta nem  $S_{1z}$ , nem com  $S_{2z}$ , como podemos verificar facilmente. De fato, como

$$\begin{aligned} S^2 &= S_1^2 + S_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \\ &= S_1^2 + S_2^2 + 2(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z}), \end{aligned} \quad (7.20)$$

então

$$\begin{aligned} [S^2, S_{1z}] &= [S_1^2 + S_2^2 + 2(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z}), S_{1z}] \\ &= 0[S_1^2, S_{1z}] + 0[S_2^2, S_{1z}] + 2[S_{1x}S_{2x}, S_{1z}] + 2[S_{1y}S_{2y}, S_{1z}] + 2[S_{1z}S_{2z}, S_{1z}] \\ &= 2 = -i\hbar S_{1y}[S_{1x}, S_{1z}]S_{2x} + 2S_{1x} = 0[S_{2x}, S_{1z}] + 2 = i\hbar S_{1x}[S_{1y}, S_{1z}]S_{2y} + 2S_{1y} = 0[S_{2y}, S_{1z}] \\ &= -2i\hbar S_{1y}S_{2x} + 2i\hbar S_{1x}S_{2y} \\ &= 2i\hbar (S_{1x}S_{2y} - S_{1y}S_{2x}) \neq 0, \text{ etc.} \end{aligned} \quad (7.21)$$

Assim, a matriz de  $S^2$  nesta base não é diagonal, como no caso anterior. Devemos, portanto, diagonalizá-la para encontrarmos seus autovalores. Primeiro, vamos construir esta matriz, usando a equação de operadores<sup>6</sup>

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} \quad (7.22)$$

Lembrando que<sup>7</sup>

$$S_{1\pm} |m_1, m_2\rangle = \hbar\sqrt{s_1(s_1 \pm 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |m_1 \pm 1, m_2\rangle, \text{ etc} \quad (7.23)$$

<sup>5</sup>Observe que os autovalores  $m = \pm\hbar$  não são degenerados, enquanto  $m = 0$  é duplamente degenerado; os dois autovetores (ortogonais) associados são  $|2\rangle = |+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  e  $|3\rangle = |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ . Qualquer combinação linear deles é um autoestado de  $S_z$  com autovalor 0.

<sup>6</sup>Isto é facilmente obtido, usando-se a definição de operadores *levantamento* e *abaixamento* (já usados anteriormente), isto é,  $S_{1\pm} = S_{1x} \pm iS_{1y}$ , etc, para encontrarmos os produtos  $S_{1x}S_{2x}$  e  $S_{1y}S_{2y}$  que aparecem na Eq. (7.20). O resultado é a equação (7.22).

<sup>7</sup>Não esqueça que a notação  $|m_1, m_2\rangle$  é, na verdade, uma simplificação da representação mais completa  $|s_1, s_2; m_1, m_2\rangle$ . Também é importante lembrar que os valores de  $m$  estão limitados ao intervalo definido por:  $|m| \leq s$ . Ou seja:  $|m_1| \leq s_1$  e  $|m_2| \leq s_2$ . Assim,  $S_{1+} |+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; +\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = 0$ , uma vez que  $|m_1 + 1| > s_1$ . Da mesma forma,  $S_{1-} |+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; -\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = 0$ , visto que  $|m_1 - 1| > s_1$ . A mesma regra vale também para  $S_{2\pm}$ .

podemos encontrar a representação matricial do operador  $S^2$  na base original  $|i\rangle \equiv |m_1, m_2\rangle$ , ( $i = 1, 2, 3, 4$ ). Assim sendo, temos

$$\begin{aligned} S^2 |1\rangle &\equiv S^2 \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle = \left( \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \right) \hbar^2 \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle + 0 + 0 \\ &= 2\hbar^2 \left| +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= 2\hbar^2 |1\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S^2 |2\rangle &\equiv S^2 \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left( \frac{3}{4} + \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \right) \hbar^2 \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + 0 + \\ &\quad + \left( \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} \times \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} \right) \hbar^2 \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \hbar^2 \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \hbar^2 \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \hbar^2 |2\rangle + \hbar^2 |3\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S^2 |3\rangle &\equiv S^2 \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle = \left( \frac{3}{4} + \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \right) \hbar^2 \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle + \\ &\quad + \left( \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} \times \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} \right) \hbar^2 \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + 0 \\ &= \hbar^2 \left| -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle + \hbar^2 \left| +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \hbar^2 |3\rangle + \hbar^2 |2\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S^2 |4\rangle &\equiv S^2 \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left( \frac{3}{4} + \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \right) \hbar^2 \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + 0 + 0 \\ &= 2\hbar^2 \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= 2\hbar^2 |4\rangle \end{aligned}$$

Podemos agora montar a matriz para  $S^2$  na base  $|m_1, m_2\rangle$ , usando as relações de ortogonalidade,  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ , isto é:  $\underline{S}^2 =$

$$\underline{S}^2 = \begin{array}{c|cccc} & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle \\ \hline \langle 1| & 2\hbar^2 & 0 & 0 & 0 \\ \langle 2| & 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ \langle 3| & 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ \langle 4| & 0 & 0 & 0 & 2\hbar^2 \end{array}$$

ou

$$\underline{S}^2 = \begin{pmatrix} 2\hbar^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & \hbar^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\hbar^2 \end{pmatrix} \quad (7.24)$$

Esta matriz pode ser diagonalizada facilmente, cujos autovalores são:

$$S^2 : \{2, 2, 2, 0\}$$

e os autovetores correspondentes

$$S^2 = 2 \begin{cases} |+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle = |1\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle + |3\rangle) \\ |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = |4\rangle \end{cases} \quad (7.25)$$

$$S^2 = 0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [|+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle - |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle - |3\rangle) \right\}$$

A partir desses resultados, podemos ver que os vetores correspondentes ao autovalor  $S^2 = 2$  são triplamente degenerados, enquanto que o outro,  $S^2 = 0$ , é não-degenerado. Sabendo-se que  $S^2 |s, m\rangle = s(s+1) |s, m\rangle$ , encontra-se que  $s(s+1) = 2$  ou  $0$ , cujas soluções para  $s$  positivo, são  $s = 0$  e  $1$ .

Esses resultados representam os autovetores e autovalores de  $S^2$ . Combinados com os de  $S_z$  calculados anteriormente, obtém-se o conjunto completo de autoestados para os observáveis  $S^2$  e  $S_z$ . A partir desses autoestados, podemos então compor os estados  $|s, m\rangle$  procurados desses operadores, isto é:

$$\{|s, m\rangle\} = \left\{ \text{tripleto} \underbrace{|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle}; \text{singlete} \underbrace{|0, 0\rangle} \right\} \quad (7.26)$$

Os conjunto de estados  $|s, m\rangle = |1, m = 0, \pm 1\rangle$  constitui uma família de estados triplamente degenerados, que comumente são designados por *estados tripletos*, enquanto que o estado  $|s, m\rangle = |0, 0\rangle$  é chamada de estado *singlete*. Como podemos observar na Eq. (7.25), os estados tripletos são simétricos em relação à troca dos spin, enquanto que o singlete é anti-simétrico.

Em resumo, podemos dizer o seguinte: adicionando-se dois spins  $1/2$  ( $\mathbf{S}_1 = 1/2, \mathbf{S}_2 = 1/2$ ), o número  $s$  que caracteriza os autovalores de  $S^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2$ , isto é,  $s(s+1)$ , pode ser igual a  $1$  ou  $0$ . Com cada um desses valores de  $s$  está associada uma família de  $2s+1$  vetores ortogonais ( $3$  para  $s = 1$  e  $1$  para  $s = 0$ ), correspondentes aos  $2s+1$  valores de  $m$  que são compatíveis com  $s$ , isto é,  $|m| \leq s$ .

## 7.4 Adição de dois momentos angulares arbitrários

Vamos retomar agora o problema geral de adicionar dois momentos angulares arbitrários,  $\mathbf{J}_1$  e  $\mathbf{J}_2$ . Admitiremos que  $\mathbf{J}_1$  e  $\mathbf{J}_2$  comutam entre si, isto

é,<sup>8</sup>

$$[\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2] = 0 \quad (7.27)$$

Seguindo o mesmo procedimento da seção anterior, podemos então construir autoestados simultâneos de  $J_1^2, J_2^2, J_{1z}$  e  $J_{2z}$ , que designaremos por  $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ . Logo,

$$\begin{cases} J_1^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \\ J_{1z} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = m_1\hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \end{cases} \quad (7.28)$$

$$\begin{cases} J_2^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \\ J_{2z} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = m_2\hbar |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \end{cases}$$

O momento angular total,  $\mathbf{J}$ , definido por

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \quad (7.29)$$

obedece às relações de comutação

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad (7.30)$$

e ordem cíclica de  $x, y$  e  $z$ . Como nos casos anteriores, só podemos especificar simultaneamente os autoestados de  $J^2$  e  $J_z$  (considerando aqui o eixo- $z$  como a direção de quantização). As grandezas escalares  $J_1^2$  e  $J_2^2$  comutam com  $\mathbf{J}$ ; portanto, podemos também especificar autoestados simultâneos de  $J_1^2$  e  $J_2^2$  além de  $J^2$  e  $J_z$ . Vamos designar estes estados por  $|j_1, j_2; j, m\rangle$ . Se são autoestados, então satisfazem às equações:

$$\begin{aligned} J^2 |j_1, j_2; j, m\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \\ J_z |j_1, j_2; j, m\rangle &= m\hbar |j_1, j_2; j, m\rangle \\ J_1^2 |j_1, j_2; j, m\rangle &= j_1(j_1+1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \\ J_2^2 |j_1, j_2; j, m\rangle &= j_2(j_2+1)\hbar^2 |j_1, j_2; j, m\rangle \end{aligned} \quad (7.31)$$

Observe que  $[J_{1z}, J^2] \neq 0$  e  $[J_{2z}, J^2] \neq 0$ , de modo que não podemos, em geral, conhecer  $J_{1z}$  e  $J_{2z}$  individualmente se conhecermos  $J^2$ : apenas  $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ , a soma das duas projeções é que podemos determinar simultaneamente com  $J^2$ .

O conjunto dos autoestados dos operadores  $J_1^2, J_1^2, J_{1z}, J_{2z}$ , isto é  $\{|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\}$ , forma uma base da mesma maneira que os autoestados de  $J_1^2, J_1^2, J^2, J_z, \{|j_1, j_2; j, m\rangle\}$ . Então, o problema de adicionar dois momentos angulares fica resolvido, quando determinamos a expansão dos novos estados  $|j_1, j_2; j, m\rangle$  em termos dos estados originais  $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$ . Este procedimento, como sabemos, é sempre possível, uma vez que ambas as coleções de estados formam um conjunto completo, com os quais podemos expressar quaisquer

---

<sup>8</sup> Este comutador significa que as componentes de  $\mathbf{J}_1$  comutam com todas as componentes de  $\mathbf{J}_2$ , mas as componentes de ambos não comutam entre si.

outros vetores em seus respectivos espaços. Em particular, a completeza dos estados  $\{|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle\}$  é expressa pela identidade

$$\sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2| = 1 \quad (7.32)$$

onde a soma é feita apenas nos valores de  $m_1$  e  $m_2$ , uma vez que  $j_1$  e  $j_2$  têm valores fixos, representando os valores máximos de  $m_1$  e  $m_2$ , respectivamente.

Com a ajuda desta identidade, podemos agora escrever a equação de transformação

$$|j_1, j_2; j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \quad (7.33)$$

conectando os dois conjuntos de autovetores. A quantidade

$$\begin{aligned} C(j_1, j_2, m_1, m_2; j, m) &\equiv \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m\rangle \\ &\equiv C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{j_1 j_2 j m} \end{aligned} \quad (7.34)$$

é um número (mais tarde admitiremos ser real), que representa os coeficientes de expansão dos vetores da nova base em função dos vetores da base antiga ou original. Estes coeficientes são conhecidos como coeficientes de Clebsch-Gordan ou coeficientes de Wigner. O conhecimento desses coeficientes nos permite determinar completamente a expansão e, conseqüentemente, resolver o problema da adição de dois operadores vetoriais.

Por questão de comodidade, muitas vezes usaremos as seguintes notações simplificadas:

$$\begin{aligned} |j_1, j_2; j, m\rangle &\rightarrow |j, m\rangle \\ |j_1, j_2; m_1, m_2\rangle &\rightarrow |m_1, m_2\rangle \end{aligned} \quad (7.35)$$

Desta maneira, uma forma notacionalmente mais simples de escrever (7.33) é:

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2 | j, m\rangle \quad (7.36)$$

e (7.34)

$$C(m_1, m_2; j, m) \equiv \langle m_1, m_2 | j, m\rangle \equiv C_{m_1 m_2}^{j m} \quad (7.37)$$

Um pouco de reflexão nos mostra que o problema da adição de dois operadores vetoriais depende da resposta às duas seguintes questões concretas:

1. Dados dois momentos angulares,  $\mathbf{J}_1$  e  $\mathbf{J}_2$ , com números quânticos  $(j_1, j_2, m_1, m_2)$ , quais valores podem ser atribuídos aos números quânticos  $(j, m)$ , correspondentes ao momento total  $\mathbf{J}$  ?
2. Quais os coeficientes  $C_{m_1 m_2}^{j m} \neq 0$  que conectam um particular estado no espaço  $|j, m\rangle$  com outro no espaço  $|m_1, m_2\rangle$  ?

Nossa tarefa de adicionar momentos, conclui-se então com a resposta a essas questões. Uma maneira de responder a essas questões é aplicando o operador  $J_z = J_{1z} + J_{2z}$  em ambos os membros de (7.36). Assim, temos:

$$\begin{aligned} J_z |j, m\rangle &= J_z \sum_{m_1, m_2} |m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2 |j, m\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} J_z |m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2 |j, m\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} (J_{1z} + J_{2z}) |m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2 |j, m\rangle \end{aligned}$$

ou, usando a relação de autovalores, encontramos

$$m |j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} (m_1 + m_2) |m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2 |j, m\rangle \quad (7.38)$$

Multiplicando-se escalarmente esta equação por  $\langle m'_1, m'_2 |$  e usando a ortogonalidade dos estados  $|m_1, m_2\rangle$ , encontramos

$$\begin{aligned} m \langle m'_1, m'_2 |j, m\rangle &= \sum_{m_1, m_2} (m_1 + m_2) \delta_{m'_1 m_1} \delta_{m'_2 m_2} \underbrace{\langle m'_1, m'_2 |m_1, m_2\rangle}_{\delta_{m'_1 m_1} \delta_{m'_2 m_2}} \langle m_1, m_2 |j, m\rangle \\ &= (m'_1 + m'_2) \langle m'_1, m'_2 |j, m\rangle \end{aligned}$$

ou, suprimindo a linha

$$m \langle m_1, m_2 |j, m\rangle = (m_1 + m_2) \langle m_1, m_2 |j, m\rangle \quad (7.39)$$

donde conclui-se facilmente que

$$C_{m_1 m_2}^{j m} \equiv \langle m_1, m_2 |j, m\rangle \begin{cases} \neq 0, & \text{se } m = m_1 + m_2 \\ = 0, & \text{se } m \neq m_1 + m_2 \end{cases} \quad (7.40)$$

Assim, os coeficiente de Clebsch-Gordan diferentes de zero que conectam os estados  $|j, m\rangle$  com os estados  $|m_1, m_2\rangle$  são aqueles para os quais  $m = m_1 + m_2$ . Aplicando esta condição em (7.36), podemos reescrevê-la como

$$\begin{aligned} |j, m\rangle &= (m_1 + m_2 = m) \sum_{m_1, m_2} |m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2 |j, m\rangle \\ &= (m_1 + m_2 = m) \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2}^{j m} |m_1, m_2\rangle \end{aligned} \quad (7.41)$$

Então, sendo dados dos momentos  $j_1$  e  $j_2$ , sabemos *a priori* que

$$\begin{aligned} -j_1 &\leq m_1 \leq j_1 \\ -j_2 &\leq m_2 \leq j_2 \end{aligned} \quad (7.42)$$

a igualdade valendo para o maior ou menor valor de  $m_1$  ou  $m_2$ . É evidente desse intervalo de valores que existem  $2j_1 + 1$  valores possíveis para  $m_1$  e  $2j_2 + 1$ , para  $m_2$ . Portanto, existem  $2j_1 + 1$  estados  $|j_1, m_1\rangle$  e  $2j_2 + 1$  estados  $|j_2, m_2\rangle$ , totalizando  $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$  estados do tipo  $|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle$  ou estados  $|m_1, m_2\rangle$ , obtidos pelo produto direto daqueles estados, isto é:

$$|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle \quad (7.43)$$

Como a base  $|j, m\rangle$  é obtida através de uma transformação na base  $|m_1, m_2\rangle$ , esperamos que o número de vetores da nova base  $|j, m\rangle$  seja também igual a  $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$ .

Usando a condição (7.40) podemos encontrar os possíveis valores de  $m$  a partir dos valores de  $m_1$  e  $m_2$  dados por (7.42). A tabela abaixo mostra como determiná-los:

Construção dos estados $ m_1, m_2\rangle$ e $ j, m\rangle$				
#	$m_1$	$m_2$	$m$ (= $m_1 + m_2$ )	$\left\{ \begin{array}{l}  m_1, m_2\rangle \\  j, m\rangle \end{array} \right.$
0	$j_1$	$j_2$	$j_1 + j_2$	$\left\{ \begin{array}{l}  j, j_2\rangle \\  j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle \end{array} \right.$
1	$j_1 - 1$ $j_1$	$j_2$ $j_2 - 1$	$j_1 + j_2 - 1$	$\left\{ \begin{array}{l}  j_1 - 1, j_2\rangle \\  j_1, j_2 - 1\rangle \\  j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle \\  j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle \end{array} \right.$
2	$j_1 - 2$ $j_1 - 1$ $j_1$	$j_2$ $j_2 - 1$ $j_2 - 2$	$j_1 + j_2 - 2$	$\left\{ \begin{array}{l}  j_1 - 2, j_2\rangle \\  j_1 - 1, j_2 - 1\rangle \\  j_1, j_2 - 2\rangle \\  j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2\rangle \\  j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2\rangle \\  j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2\rangle \end{array} \right.$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$k$	$j_1 - k$ $j_1 - k + 1$ $\vdots$ $j_1$	$j_2$ $j_2 - k - 1$ $\vdots$ $j_2 - k$	$j_1 + j_2 - k$	$\left\{ \begin{array}{l}  j_1 - k, j_2\rangle \\  j_1 - k + 1, j_2 - 1\rangle \\ \vdots \\  j_1, j_2 - k\rangle \\  j_1 + j_2, j_1 + j_2 - k\rangle \\  j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - k\rangle \\ \vdots \\  j_1 + j_2 - k, j_1 + j_2 - k\rangle \end{array} \right.$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$2j_1$	$-j_1$	$-j_2$	$-(j_1 + j_2)$	$\left\{ \begin{array}{l}  -j_1, -j_2\rangle \\  j = ?, -j_1 - j_2\rangle \end{array} \right.$

Da tabela acima, vê-se que o maior valor de  $m$  é  $m = j_1 + j_2$ , ao qual corresponde apenas um vetor da base  $|m_1, m_2\rangle = |m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle = |j_1, j_2\rangle$ . Portanto, o maior valor possível de  $m$  nos estados  $|j, m\rangle$ , e também o maior valor de  $j$  é  $j_1 + j_2$ , ao qual corresponde também apenas um vetor na base  $|j, m\rangle = |j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = |j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle$ .

Para  $m = j_1 + j_2 - 1$ , vê-se da tabela que corresponde a dois pares de valores  $(m_1, m_2)$  e, assim, a dois estados da base  $|m_1, m_2\rangle$ :  $|j_1, j_2 - 1\rangle$  e  $|j_1 - 1, j_2\rangle$ . Por conseguinte, devemos encontrar também dois vetores da base  $|j, m\rangle$  para esse valor de  $m$ : um corresponde a  $j = j_1 + j_2$  com  $m = j_1 + j_2 - 1$ , isto é,  $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$  e o outro correspondente a  $j = j_1 + j_2 - 1$  e  $m = j_1 + j_2 - 1$ , isto é,  $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ .

Para  $m = j_1 + j_2 - 2$  temos três estados diferentes  $|m_1, m_2\rangle$ :  $|j_1, j_2 - 2\rangle$ ,  $|j_1 - 1, j_2 - 1\rangle$  e  $|j_1 - 2, j_2\rangle$ . Isto significa que, além dos valor  $j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1$  deve existir também o valor  $j = j_1 + j_2 - 2$ , que correspondem aos três estados distintos na base  $|j, m\rangle$ :  $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2\rangle$ ,  $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2\rangle$  e  $|j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2\rangle$ .

Prosseguindo com o nosso raciocínio, notamos que à medida que diminuímos o valor de  $m$  de uma unidade aumenta o número de estados  $|j, m\rangle$  correspondente ao valor dado de  $m$ . Por outro lado, esse aumento no número de estados não se verifica para todo o espectro de valores de  $m$ , pois se tomarmos o menor valor possível de  $m = -(j_1 + j_2)$  que é obtido a partir do seu valor máximo  $j_1 + j_2$  subtraindo-se  $2(j_1 + j_2)$  unidades, vemos que só existe um estado  $|j, m\rangle$ :  $|j, -j_1 - j_2\rangle$ . Isto significa que o número de estados  $|j, m\rangle$  cresce à medida que diminuímos de uma unidade o valor de  $m$ , até determinado valor, a partir do qual o número de estados volta a decrescer com a diminuição do valor de  $m$ . Como a cada novo estado  $|j, m\rangle$  corresponde um novo valor para  $j$  (como vimos anteriormente) devemos esperar que exista um valor mínimo para  $j$  a fim de que o número de estados pare de crescer.

Para encontrarmos o menor valor de  $j$ , vamos supor inicialmente que  $j_1 \geq j_2$ . Partindo do valor inicial  $m = j_1 + j_2$  atingimos o valor  $m = j_1 + j_2 - k$  correspondente ao  $k$ -ésimo passo descrito no processo anterior. Isso equivale a constuirmos  $(k + 1)$  vetores da forma  $|j, j_1 + j_2 - k\rangle$ , onde  $j$  pode tomar os seguintes valores:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, j_1 + j_2 - k, \dots, j_{\min}$$

Como o menor valor de  $j$  corresponde ao valor dado de  $m$  (neste caso, ambos iguais a  $j_1 + j_2 - k$ ) e como  $m = m_1 + m_2$  e, mais, como o menor

valor de  $m_2 = -j_2$ , conclui-se então que o menor valor de  $j$  ocorre quando<sup>9</sup>

$$j_2 - k = -j_2$$

ou

$$k = 2j_2$$

Desta maneira encontramos os valores que  $j$  pode ter:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, j_1 - j_2$$

Em geral,  $j_1$  e  $j_2$  podem ser qualquer um dos dois momentos e não necessariamente satisfazer a condição  $j_1 \geq j_2$ . Se considerarmos, por exemplo, que  $j_2 \geq j_1$ , empregando o raciocínio anterior, encontraríamos:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, j_2 - j_1$$

Assim sendo, independentemente de quem é  $j_1$  ou  $j_2$ , podemos dizer que, dados os dois momentos, os valores possíveis de  $j$  são:

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2| \quad (7.44)$$

Portanto, os valores possíveis de  $j$  obedecem a *regra do triângulo*, isto é

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \quad (7.45)$$

que é equivalente à condição que se obtém classicamente para o módulo  $j$  do momento angular total que resulta da adição de dois outros momentos de módulos  $j_1$  e  $j_2$ , usando a álgebra vetorial usual.

Da equação (7.44), observa-se que os valores de  $j$  diferem entre si por um número inteiro (em unidades de  $\hbar$ ). Assim, por exemplo, se adicionarmos um momento angular representado por um número inteiro a outro que é semi-inteiro, todos os possíveis valores do momento resultante serão semi-inteiros.

Para checarmos nosso argumento para os possíveis valores de  $j$ , obtidos na Eq. (7.44), sabendo que cada múltiplo  $j$  tem  $2j + 1$  estados, devemos que calcular a seguinte soma

$$\sum_{|j_1 - j_2|}^{j_1 + j_2} (2j + 1) =? \quad (7.46)$$

---

<sup>9</sup>Podemos imaginar o valor de  $m_1 = j_1$  fixo e diminuir passo a passo o valor de  $m_2$  desde  $j_2$  até  $j_2 - k$  até que atinja seu valor mínimo  $m_2 = -j_2$ . Devemos observar que este processo é feito sobre  $m_2$ , uma vez que, como estamos considerando  $j_1 \geq j_2$ ,  $m_2$  atingirá seu valor mínimo antes que  $j_1$ .

cujos resultados nos dará o número de estados  $|j, m\rangle$ , que, evidentemente, deve ser igual ao número de estados da base  $|m_1, m_2\rangle$ . Fazendo  $j = j_1 - j_2 + k$ , isto é,  $k = j - j_1 + j_2$ , e considerando  $j_1 \geq j_2$ , tem-se que

$$\begin{aligned} \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j+1) &= \sum_{k=0}^{2j_2} [2(j_1 - j_2 + k) + 1] \\ &= (2j_2 + 1) \text{ termos } k = 0, 1, 2, \dots, 2j_2 \\ &= \frac{[2(j_1 - j_2) + 1] + [2(j_1 + j_2) + 1]}{2} \times (2j_2 + 1) \end{aligned}$$

onde, na última passagem usamos a soma de uma PA. Logo:

$$\sum_{|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1) \times (2j_2+1) \quad (7.47)$$

que corresponde ao mesmo número de estados da base  $|m_1, m_2\rangle$ .

## 7.5 Coeficientes de Clebsch-Gordan

Os resultados obtidos anteriormente implicam que os coeficientes de Clebsch-Gordan, isto é,  $C_{j_1 j_2 m_1 m_2}^{j_1 j_2 j m} \equiv \langle j_1, j_2; m_1, m_2 | j_1, j_2; j, m \rangle$  só são diferentes de zero para os estados que satisfaçam as seguintes condições:

$$C_{j_1 j_2 m_1 m_2}^{j_1 j_2 j m} \neq 0 \begin{cases} m = m_1 + m_2 \\ |j_1 + j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \end{cases} \quad (7.48)$$

Podemos mostrar ainda que os coeficientes de Clebsch-Gordan satisfazem às relações de ortogonalidade. De fato, como os estados  $|j_1, j_2; j, m\rangle$  formam uma base completa, podemos escrever a expansão

$$|j_1, j_2; m_1, m_2\rangle = (m = m_1 + m_2) \sum_{j, m} |j_1, j_2; j, m\rangle \langle j_1, j_2; j, m | j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle \quad (7.49)$$

e assim

$$\begin{aligned} \langle j_1, j_2; m'_1, m'_2 | j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle &= \\ &= \sum_{j, m} \langle j_1, j_2; m'_1, m'_2 | j_1, j_2; j, m \rangle \langle j_1, j_2; j, m | j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle \end{aligned}$$

ou

$$(m = m_1 + m_2) \sum_{j, m} C_{j_1 j_2 m'_1 m'_2}^{j_1 j_2 j m} \underbrace{\langle j_1, j_2; m'_1, m'_2 | j_1, j_2; j, m \rangle}_{(C_{j_1 j_2 m_1 m_2}^{j_1 j_2 j m})^*} \underbrace{\langle j_1, j_2; j, m | j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle}_{(7.50)} = \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2}$$

De (7.33) podemos encontrar outra relação de ortogonalidade:

$$(m = m_1 + m_2) \sum_{m_1, m_2} \langle j_1, j_2; j, m \mid j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle \langle j_1, j_2; m_1, m_2 \mid j_1, j_2; j', m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (7.51)$$

Para  $j = j'$  e  $m = m'$ , isto reduz-se a

$$(m = m_1 + m_2) \sum_{m_1, m_2} (\langle j_1, j_2; j, m \mid j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle)^2 = 1 \quad (7.52)$$

onde estamos considerando os coeficientes todos reais, isto é:

$$\langle j_1, j_2; j, m \mid j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle = \langle j_1, j_2; m_1, m_2 \mid j_1, j_2; j, m \rangle \quad (7.53)$$

Combinada com a equação (7.52), uma relação útil para determinarmos todos os coeficientes é obtida, calculando-se o elemento de matriz  $\langle j_1, j_2; m_1, m_2 \mid J_{\pm} \mid j_1, j_2; j, m \rangle$ , onde  $J_{\pm} = J_{1\pm} \pm J_{2\pm}$ . Então:<sup>10</sup>

$$\langle m_1, m_2 \mid J_{\pm} \mid j, m \rangle = \langle m_1, m_2 \mid (J_{1\pm} \pm J_{2\pm}) \mid j, m \rangle$$

Mas

$$\langle m_1, m_2 \mid J_{\pm} \mid j, m \rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle m_1, m_2 \mid j, m \pm 1 \rangle$$

e

$$\begin{aligned} \langle m_1, m_2 \mid (J_{1\pm} \pm J_{2\pm}) \mid j, m \rangle &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)} \langle m_1 \mp 1, m_2 \mid j, m \rangle + \\ &+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)} \langle m_1, m_2 \mp 1 \mid j, m \rangle \end{aligned}$$

Logo:

$$\begin{aligned} &\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle m_1, m_2 \mid j, m \pm 1 \rangle = \\ &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)} \langle m_1 \mp 1, m_2 \mid j, m \rangle + \\ &+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)} \langle m_1, m_2 \mp 1 \mid j, m \rangle \end{aligned} \quad (7.54)$$

A Eq. (7.54), que é uma fórmula de recorrência para os coeficientes de Clebsch-Gordan, juntamente com a relação de ortogonalidade (7.52), permite-nos determinar todos esses coeficientes.

Para tornar essas fórmulas mais funcionais, vamos inicialmente separar (7.54) nas duas equações que realmente são, isto é,

$$\begin{aligned} &\sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \langle m_1, m_2 \mid j, m+1 \rangle = \\ &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)} \langle m_1-1, m_2 \mid j, m \rangle + \\ &+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)} \langle m_1, m_2-1 \mid j, m \rangle \end{aligned} \quad (7.55)$$

---

<sup>10</sup>A partir daqui usaremos a notação compacta.

e

$$\begin{aligned}
& \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \langle m_1, m_2 | j, m-1 \rangle = \\
& = \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1)} \langle m_1+1, m_2 | j, m \rangle + \\
& + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)} \langle m_1, m_2+1 | j, m \rangle
\end{aligned} \tag{7.56}$$

Agora, façamos  $m_1 = j_1$  e  $m = j$  em (7.56). De acordo com (7.48),  $m_2$  só pode tomar o valor para o qual  $m_1 + m_2 = m$  em  $\langle m_1, m_2 | j, m \rangle$ . Do primeiro membro de (7.56), vemos que o valor de  $m_2$  é obtido a partir da relação  $m_1 + m_2 = m - 1$ , o que implica ( $m_1 = j_1$  e  $m = j$ )  $m_2 = j - j_1 - 1$ . Assim tem-se

$$\begin{aligned}
& \sqrt{j(j+1) - j(j-1)} \langle j_1, j - j_1 - 1 | j, j-1 \rangle = \\
& = \sqrt{0 \underbrace{j_1(j_1+1) - j_1(j_1+1)}_0} \langle j_1+1, j - j_1 - 1 | j, j \rangle + \\
& + \sqrt{j_2(j_2+1) - (j - j_1 - 1)(j - j_1)} \langle j_1, j - j_1 | j, j \rangle
\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}
& \sqrt{2j} \langle j_1, j - j_1 - 1 | j, j-1 \rangle = \\
& = \sqrt{j_2(j_2+1) - (j - j_1)(j - j_1 - 1)} \langle j_1, j - j_1 | j, j \rangle.
\end{aligned} \tag{7.57}$$

Esta equação nos permite calcular os coeficientes  $\langle j_1, j - j_1 - 1 | j, j-1 \rangle$  se os coeficientes  $\langle j_1, j - j_1 | j, j \rangle$  forem conhecidos.

Por outro lado, fazendo-se  $m_1 = j_1$ ,  $m_2 = j - j_1$  e  $m = j - 1$  em (7.55), encontramos

$$\begin{aligned}
& \sqrt{2j} \langle j_1, j - j_1 | j, j \rangle = \sqrt{2j_1} \langle j_1 - 1, j - j_1 | j, j-1 \rangle \\
& = \sqrt{j_2(j_2+1) - (j - j_1)(j - j_1 + 1)} \langle j_1, j - j_1 - 1 | j, j-1 \rangle
\end{aligned} \tag{7.58}$$

que nos dá os coeficientes  $\langle j_1 - 1, j - j_1 | j, j-1 \rangle$  em termos daqueles anteriores (Eq. (7.57)).

Prosseguindo dessa maneira, encontramos todos os coeficientes, a menos de uma fase. Os coeficientes de Clebsch-Gordan estão tabelados em diversos livros textos para muitos valores de  $j_1$  e  $j_2$ .

# 8

## Teoria de perturbação

Todos os problemas que discutimos até agora resultaram na solução exata da equação de Schrödinger. Porém, a grande maioria dos problemas práticos não são solúveis exatamente, daí a necessidade de estudarmos métodos aproximados de solução que nos permitam resolvê-los com um certo grau de precisão desejada.

Neste capítulo, apresentamos este método, que é aplicável a problemas que sejam muito similares àqueles que têm soluções exatas. Em tais casos é possível dividirmos o Hamiltoniano do sistema em duas partes, uma das quais, a mais importante, e que caracteriza o sistema para o qual a equação de Schrödinger é exatamente solúvel, enquanto que a outra, muito menor que a primeira em ordem de grandeza,<sup>1</sup> pode ser tratada como uma pequena perturbação. Por exemplo, se a energia potencial de um sistema for mudada por influência de forças adicionais, os níveis de energia são deslocados em relação ao problema original, e, para perturbações fracas, esses deslocamentos podem ser estimados se os estados originais não perturbados forem conhecidos.

Por outro lado, interações podem também ser tratadas como perturbações e o comportamento temporal dos sistemas que interajam fracamente pode ser descrito em termos das propriedades dos estados não perturbados dos sistemas não interagentes. Isto leva à teoria quântica das transições.

---

<sup>1</sup>Mais adiante, definiremos exatamente o significado desta expressão.

As técnicas que usaremos aqui fazem parte da chamada *teoria de perturbação*. Distinguiremos dois casos: perturbação independente do tempo e perturbação dependentes do tempo.

## 8.1 Teoria de perturbação independente do tempo

### 8.1.1 Estados não-degenerados

Como observamos no início deste capítulo, a teoria de perturbação é aplicável se o Hamiltoniano  $\hat{H}$  do sistema em estudo puder ser escrito na forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (8.1)$$

onde os autovalores e autovetores de  $\hat{H}_0$  são conhecidos exatamente, e  $\hat{H}_1$  é muito menor que  $\hat{H}_0$ , isto é, uma pequena perturbação. O Hamiltoniano  $\hat{H}_0$ , que é independente do tempo, é chamado de Hamiltoniano não-perturbado.  $\hat{H}_1$  pode ser ou não independente do tempo: no caso de ser independente do tempo estamos tratando da teoria de perturbação independente do tempo; caso contrário, temos a teoria de perturbação dependente do tempo, que será estudada mais tarde. Nosso problema então é encontrar as modificações introduzidas nos níveis de energia e nos estados estacionários de  $\hat{H}_0$ , devido à presença da perturbação  $\hat{H}_1$ , que neste caso vamos considerar seja independente do tempo.

Para enfatizarmos o fato de que  $\hat{H}_1$  é muito menor que  $\hat{H}_0$ ,<sup>2</sup> vamos reescrever (8.1) na forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (8.2)$$

onde  $\lambda$  é um parâmetro real e muito menor que a unidade ( $\lambda \ll 1$ ). A teoria de perturbação consiste então em expandir os autovalores e autovetores de  $\hat{H}$  em potências de  $\lambda$ , mantendo apenas alguns termos nesta expansão; na prática, um ou dois termos são suficientes. Durante os cálculos, o parâmetro  $\lambda$  será usado para comparar ordens de grandeza na expansão.

Os autovalores e autovetores de  $\hat{H}_0$  são conhecidos, de maneira que

$$\hat{H}_0 |u_n^0\rangle = E_n^0 |u_n^0\rangle \quad (8.3)$$

onde  $|u_n^0\rangle$  denota o autovetor e  $E_n^0$  o autovalor do n-ésimo autoestado do sistema não-perturbado. Os autovetores  $|u_n^0\rangle$  formam um conjunto completo e, portanto, satisfazem às relações

$$\begin{aligned} \sum_n |u_n^0\rangle \langle u_n^0| &= 1 \\ \langle u_{n'}^0 | u_n^0 \rangle &= \delta_{n,n'} \end{aligned} \quad (8.4)$$

---

<sup>2</sup>Mais precisamente: os elementos de matriz de  $\hat{H}_1$  são muito menores do que os de  $\hat{H}_0$ .

Os autovetores  $|u_n\rangle$  para o sistema perturbado satisfazem a equação

$$\hat{H} |u_n\rangle = E_n |u_n\rangle \quad (8.5)$$

e constituem também um conjunto completo. Os números  $E_n$  são os autovalores da energia modificada.

Se  $\lambda$  é suficientemente pequeno, podemos esperar que  $|u_n\rangle$  e  $E_n$  não difiram muito dos correspondentes  $|u_n^0\rangle$  e  $E_n^0$  do sistema não-perturbado. Até primeira ordem em  $\lambda$ , podemos escrever

$$\begin{aligned} |u_n\rangle &= |u_n^0\rangle + \lambda |u_n^1\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \quad (8.6)$$

onde os segundos termos do lado direito são pequenas correções da ordem de  $\lambda$ . Substituindo-se estas expressões na equação de autovalores (8.5), obtemos

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1\right) \left[|u_n^0\rangle + \lambda |u_n^1\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)\right] = \left(E_n^0 + \lambda E_n^1\right) \left[|u_n^0\rangle + \lambda |u_n^1\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)\right]$$

Para sermos consistentes, devemos manter apenas os termos que sejam até primeira ordem em  $\lambda$ . Isto sendo feito, obtém-se

$$\hat{H}_0 |u_n^0\rangle + \lambda \hat{H}_1 |u_n^0\rangle + \lambda \hat{H}_0 |u_n^1\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) = E_n^0 |u_n^0\rangle + \lambda E_n^0 |u_n^1\rangle + \lambda E_n^1 |u_n^0\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

Igualando os coeficientes de cada potência de  $\lambda$ , encontramos

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \quad \hat{H}_0 |u_n^0\rangle &= E_n^0 |u_n^0\rangle \\ \lambda^1 : \quad \hat{H}_0 |u_n^1\rangle + \hat{H}_1 |u_n^0\rangle &= E_n^0 |u_n^1\rangle + E_n^1 |u_n^0\rangle \end{aligned} \quad (8.7)$$

A equação correspondente à ordem  $\lambda^0$  representa, simplesmente, a equação de autovalores do sistema não perturbado. Por outro lado, fazendo-se o produto escalar da equação da ordem de  $\lambda^1$  com  $\langle u_n^0|$ , tem-se

$$\langle u_n^0 | \hat{H}_0 |u_n^1\rangle + \langle u_n^0 | \hat{H}_1 |u_n^0\rangle = E_n^0 \langle u_n^0 | u_n^1\rangle + E_n^1 \langle u_n^0 | u_n^0\rangle$$

Mas  $\langle u_n^0 | u_n^0\rangle = 1$ , e  $\langle u_n^0 | \hat{H}_0 |u_n^1\rangle = \langle \hat{H}_0 u_n^0 | u_n^1\rangle = E_n^0 \langle u_n^0 | u_n^1\rangle$ , logo, podemos escrever

$$E_n^1 = \langle u_n^0 | \hat{H}_1 |u_n^0\rangle \quad (8.8)$$

Este resultado é muito importante: a mudança no valor da energia do  $n$ -ésimo estado do sistema é, em primeira ordem em  $\lambda$ , igual ao valor esperado do operador perturbação no  $n$ -ésimo estado não-perturbado. Nesta ordem de aproximação, podemos também encontrar os autovetores de  $\hat{H}$ . Para isto, usamos a completeza dos estados  $|u_n^0\rangle$  para expandir  $|u_n^1\rangle$ , ou seja:

$$|u_n^1\rangle = \sum_k c_{nk} |u_k^0\rangle \quad (8.9)$$

Usando (8.6) temos ainda

$$\begin{aligned} |u_n\rangle &= |u_n^0\rangle + \lambda |u_n^1\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \\ &= |u_n^0\rangle + \lambda \sum_k c_{nk}^1 |u_k^0\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \end{aligned} \quad (8.10)$$

onde, por construção,  $c_{nn}^1 = 1$ . Resta-nos calcular os demais  $c_{nk}^1$  para  $k \neq n$ . Substituindo-se (8.10) e (8.8) na Eq. (8.7) para a ordem  $\lambda^1$ , temos

$$\lambda^1 : \hat{H}_0 |u_n^1\rangle + \hat{H}_1 |u_n^0\rangle = E_n^0 |u_n^1\rangle + E_n^1 |u_n^0\rangle$$

ou

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 k \neq n \sum c_{nk}^1 |u_k^0\rangle + \hat{H}_1 |u_n^0\rangle &= E_n^0 k \neq n \sum c_{nk}^1 |u_k^0\rangle + E_n^1 |u_n^0\rangle \\ k \neq n \sum c_{nk}^1 E_k^0 |u_k^0\rangle + \hat{H}_1 |u_n^0\rangle &= k \neq n \sum c_{nk}^1 E_n^0 |u_k^0\rangle + E_n^1 |u_n^0\rangle \\ k \neq n \sum (E_n^0 - E_k^0) c_{nk}^1 |u_k^0\rangle &= \hat{H}_1 |u_n^0\rangle - E_n^1 |u_n^0\rangle \end{aligned}$$

Fazendo-se o produto escalar da última equação com  $\langle u_j^0 |$

$$k \neq n \sum (E_n^0 - E_k^0) c_{nk}^1 \langle u_j^0 | u_k^0 \rangle = \langle u_j^0 | \hat{H}_1 |u_n^0\rangle - E_n^1 = \underbrace{0 \langle u_j^0 | u_n^0 \rangle}$$

obtem-se

$$c_{nj}^1 = \frac{\langle u_j^0 | \hat{H}_1 |u_n^0\rangle}{E_n^0 - E_j^0}, \quad (j \neq n)$$

Logo:

$$c_{nk}^1 = \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 |u_n^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0}, \quad (k \neq n) \quad (8.11)$$

e, de (8.10), encontra-se

$$|u_n^1\rangle = \sum_{k \neq n} \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 |u_n^0\rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right) |u_k^0\rangle, \quad (k \neq n) \quad (8.12)$$

que nos dá a correção para os estados  $|u_k^0\rangle$  até primeira ordem da perturbação.

Para obtermos correções de ordem mais elevada temos que acrescentar mais termos na Eq. (8.6) e repetir todo o procedimento descrito acima. Assim, até segunda ordem da perturbação, obtém-se

$$\begin{aligned} |u_n\rangle &= |u_n^0\rangle + \lambda |u_n^1\rangle + \lambda^2 |u_n^2\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \mathcal{O}(\lambda^3) \end{aligned} \quad (8.13)$$

Levando essas expressões em (8.5) temos

$$\begin{aligned} & \left( \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \right) \left[ |u_n^0\rangle + \lambda |u_n^1\rangle + \lambda^2 |u_n^2\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) \right] = \\ & = \left( E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \mathcal{O}(\lambda^3) \right) \left[ |u_n^0\rangle + \lambda |u_n^1\rangle + \lambda^2 |u_n^2\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3) \right] \end{aligned}$$

Fazendo-se os produtos indicados e colecionando os termos até a ordem de  $\lambda^2$ , obtém-se

$$\begin{aligned} & \hat{H}_0 |u_n^0\rangle + \lambda \hat{H}_0 |u_n^1\rangle + \lambda^2 \hat{H}_0 |u_n^2\rangle + \lambda \hat{H}_1 |u_n^0\rangle + \lambda^2 \hat{H}_1 |u_n^1\rangle = \\ & = E_n^0 |u_n^0\rangle + \lambda E_n^0 |u_n^1\rangle + \lambda^2 E_n^0 |u_n^2\rangle + \lambda E_n^1 |u_n^0\rangle + \lambda^2 E_n^1 |u_n^1\rangle + \lambda^2 E_n^2 |u_n^0\rangle \end{aligned}$$

Agora igualamos os coeficientes de mesma potencia em  $\lambda$ ,

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \quad & \hat{H}_0 |u_n^0\rangle = E_n^0 |u_n^0\rangle \\ \lambda^1 : \quad & \hat{H}_0 |u_n^1\rangle + \hat{H}_1 |u_n^0\rangle = E_n^0 |u_n^1\rangle + E_n^1 |u_n^0\rangle \\ \lambda^2 : \quad & \hat{H}_0 |u_n^2\rangle + \hat{H}_1 |u_n^1\rangle = E_n^0 |u_n^2\rangle + E_n^1 |u_n^1\rangle + E_n^2 |u_n^0\rangle \end{aligned} \quad (8.14)$$

As duas primeiras equações já apareceram na correção de primeira ordem em  $\lambda$  e, portanto, não acrescentam nada de novo, uma vez que  $E_n^1$  e  $|u_n^1\rangle$  já são conhecidos. Resta trabalharmos com a terceira dessas equações para determinarmos  $E_n^2$  e  $|u_n^2\rangle$ . Seguindo o procedimento anterior, multiplicamos escalarmente essa equação por  $\langle u_n^0 |$ :

$$\langle u_n^0 | \hat{H}_0 |u_n^2\rangle + \langle u_n^0 | \hat{H}_1 |u_n^1\rangle = E_n^0 \langle u_n^0 | u_n^2\rangle + E_n^1 \langle u_n^0 | u_n^1\rangle + E_n^2 \langle u_n^0 | u_n^0\rangle \quad (8.15)$$

Para prosseguirmos com esta equação, precisamos definir a normalização de  $|u_n\rangle$ . Como essas função vão nos permitir o cálculo de probabilidades, devemos impor a condição

$$\langle u_n | u_n \rangle = 1$$

Usando a expansão completa para  $|u_n\rangle$ , isto é,

$$|u_n\rangle = |u_n^0\rangle + \lambda |u_n^1\rangle + \lambda^2 |u_n^2\rangle + \lambda^3 |u_n^3\rangle + \dots$$

lembrando que

$$\langle u_n^0 | u_n^0 \rangle = 1$$

encontramos a equação de normalização para  $|u_n\rangle$

$$\begin{aligned} \langle u_n | u_n \rangle & \equiv \left( \langle u_n^0 | + \lambda \langle u_n^1 | + \lambda^2 \langle u_n^2 | + \lambda^3 \langle u_n^3 | + \dots \right) \times \\ & \times \left( |u_n^0\rangle + \lambda |u_n^1\rangle + \lambda^2 |u_n^2\rangle + \lambda^3 |u_n^3\rangle + \dots \right) = \\ & = = \underbrace{1 \langle u_n^0 | u_n^0 \rangle}_{=1} + \lambda \langle u_n^0 | u_n^1 \rangle + \lambda^2 \langle u_n^0 | u_n^2 \rangle + \lambda \langle u_n^1 | u_n^0 \rangle + \dots = 1 \end{aligned}$$

Igualando os coeficientes de cada potência de  $\lambda$  na equação de normalização, encontramos as seguintes relações

$$\begin{aligned}\lambda^1: \quad \langle u_n^0 | u_n^1 \rangle + \langle u_n^1 | u_n^0 \rangle &= 0 \\ \lambda^2: \quad \langle u_n^0 | u_n^2 \rangle + \langle u_n^1 | u_n^1 \rangle + \langle u_n^2 | u_n^0 \rangle &= 0\end{aligned}\tag{8.16}$$

Como estamos supondo energias discretas, então as funções de ondas são reais. Então  $\langle u_n^1 | u_n^0 \rangle = \langle u_n^0 | u_n^1 \rangle$  e da primeira relação da equação acima, encontra-se

$$\langle u_n^0 | u_n^1 \rangle = 0\tag{8.17}$$

Usando esta equação em (8.15), encontramos

$$\langle u_n^0 | \hat{H}_0 | u_n^2 \rangle + \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^1 \rangle = E_n^0 \langle u_n^0 | u_n^2 \rangle + E_n^2$$

Mas, devido à hermiticidade do Hamiltoniano  $\hat{H}_0$

$$\langle u_n^0 | \hat{H}_0 | u_n^2 \rangle = \langle \hat{H}_0 u_n^0 | u_n^2 \rangle = E_n^0 \langle u_n^0 | u_n^2 \rangle$$

então

$$E_n^2 = \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^1 \rangle\tag{8.18}$$

Usando  $|u_n^1\rangle$  calculado em (8.12), tem-se

$$E_n^2 = \sum_{k \neq n} \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right) \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_k^0 \rangle$$

Como  $\hat{H}_1$  é hermitiano, podemos escrever

$$E_n^2 = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}\tag{8.19}$$

que é a expressão que nos permite calcular correção de segunda ordem na energia.

Para encontrarmos a correção nas funções de onda, vamos usar um procedimento semelhante àquele usado em (8.9) e (8.10). Assim, expandindo  $|u_n^2\rangle$  na base  $|u_n^0\rangle$ , isto é:

$$|u_n^2\rangle = \sum_{k \neq n} c_{nk}^2 |u_k^0\rangle\tag{8.20}$$

e usando a expansão perturbativa da função de onda  $|u_n\rangle$  até segunda ordem,

$$|u_n\rangle = |u_n^0\rangle + \lambda |u_n^1\rangle + \lambda^2 |u_n^2\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

ou

$$|u_n\rangle = |u_n^0\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right) |u_k^0\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} c_{nk}^2 |u_k^0\rangle + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

onde usamos o resultado já obtido para  $|u_n^1\rangle$ . Substituindo-se estas equações em (8.14) para a ordem de  $\lambda^2$ , isto é

$$\hat{H}_0 |u_n^2\rangle + \hat{H}_1 |u_n^1\rangle = E_n^0 |u_n^2\rangle + E_n^1 |u_n^1\rangle + E_n^2 |u_n^0\rangle$$

ou

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 k \neq n \sum c_{nk}^2 |u_k^0\rangle + \hat{H}_1 k \neq n \sum \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right) |u_k^0\rangle = \\ = E_n^0 k \neq n \sum c_{nk}^2 |u_k^0\rangle + E_n^1 k \neq n \sum \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right) |u_k^0\rangle + E_n^2 |u_n^0\rangle \end{aligned}$$

Fazendo o produto escalar com  $\langle u_m^0 |$ , para  $m \neq n$ , obtém-se

$$\begin{aligned} k \neq n \sum E_k^0 c_{nk}^2 \langle u_m^0 | u_k^0 \rangle + k \neq n \sum \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right) \langle u_m^0 | \hat{H}_1 | u_k^0 \rangle = \\ = k \neq n \sum E_n^0 c_{nk}^2 \langle u_m^0 | u_k^0 \rangle + E_n^1 k \neq n \sum \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right) \delta_{k,m} \underbrace{\langle u_m^0 | u_k^0 \rangle}_{=0} + E_n^2 = 0, (m \neq n) \underbrace{\langle u_m^0 | u_n^0 \rangle}_{=0} \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} k \neq n \sum (E_k^0 - E_n^0) c_{nk}^2 \delta_{k,m} \underbrace{\langle u_m^0 | u_k^0 \rangle}_{=0} = \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle \left( \frac{\langle u_m^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \right) \\ - k \neq n \sum \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right) \langle u_m^0 | \hat{H}_1 | u_k^0 \rangle \\ (E_j^0 - E_n^0) c_{nm}^2 = \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle \left( \frac{\langle u_j^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \right) \\ - k \neq n \sum \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right) \langle u_m^0 | \hat{H}_1 | u_k^0 \rangle \end{aligned}$$

ou

$$- (E_n^0 - E_m^0) c_{nm}^2 = \frac{\langle u_m^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} - k \neq n \sum \left( \frac{\langle u_m^0 | \hat{H}_1 | u_k^0 \rangle \langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \right)$$

e daí:

$$c_{nm}^2 = k \neq n \sum \left[ \frac{\langle u_m^0 | \hat{H}_1 | u_k^0 \rangle \langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_k^0)(E_n^0 - E_m^0)} \right] - \frac{\langle u_m^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)^2}$$

Como

$$c_{nk}^2 = m \neq n \sum \left[ \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_m^0 \rangle \langle u_m^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} \right] - \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_k^0)^2}$$

e de

$$|u_n^2\rangle = \sum_{k \neq n} c_{nk}^2 |u_k^0\rangle$$

encontramos finalmente:

$$|u_n^2\rangle = \sum_{k \neq n} \left[ m \neq n \sum |u_k^0\rangle \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_m^0 \rangle \langle u_m^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} \right) \right] - \sum_{k \neq n} |u_k^0\rangle \left( \frac{\langle u_k^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \right)$$

Com o objetivo de ilustrar o método das perturbações, que acabamos de apresentar, vamos aplicá-lo a alguns exemplos simples.

### 8.1.2 Aplicações da teoria de perturbação de primeira ordem

Oscilador harmônico num potencial externo quadrático

Considere um oscilador harmônico simples de frequência natural  $\omega_0$  colocado num potencial externo do tipo  $\frac{1}{2}\alpha x^2$ . Queremos determinar a mudança da energia do  $n$ -ésimo estado, devido a esta perturbação, até primeira ordem.

O Hamiltoniano do sistema perturbado é

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

onde o Hamiltoniano não-perturbado do sistema, como sabemos, é

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 \quad (8.21)$$

e

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2}\alpha x^2 \quad (8.22)$$

Usando a equação (8.8) para a energia até primeira ordem, isto é,

$$E_n^1 = \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle$$

encontra-se

$$E_n^1 = \langle u_n^0 | \frac{1}{2} \alpha x^2 | u_n^0 \rangle$$

ou, em termos das integrais,

$$E_n^1 = \frac{1}{2} \alpha \int_{-\infty}^{\infty} (u_n^0)^* x^2 u_n^0 dx \quad (8.23)$$

onde  $u_n^0$  são as autofunções (reais) do oscilador

$$u_n^0(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi}} e^{-\zeta^2/2} H_n(\zeta) \quad (8.24)$$

onde  $H_n(\zeta)$  são polinômios de Hermite de grau  $n$  e  $\zeta = \left( \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} \right) x$ .

Dessas duas últimas equações obtém-se

$$E_n^1 = \frac{1}{2} \alpha \frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\zeta^2} |H_n(\zeta)|^2 dx$$

Com a ajuda de uma tabela de integrais, encontra-se facilmente

$$E_n^1 = \frac{1}{2} \alpha \frac{\hbar}{m\omega_0} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (8.25)$$

Uma outra forma de se chegar a este resultado é escrever  $\hat{H}_0$  em termos dos operadores abaixamento e levantamento,  $a$  e  $a^\dagger$ , respectivamente. Lembrando que

$$a = \sqrt{\frac{m\omega_0}{2}} x + i \frac{p}{\sqrt{2m\omega_0}} \quad (8.26)$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega_0}{2}} x - i \frac{p}{\sqrt{2m\omega_0}}$$

podemos reescrever o Hamiltoniano  $\hat{H}_0$ , obtendo-se

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 + \omega_0 a^\dagger a \quad (8.27)$$

Da definição de operador levantamento, podemos obter  $|u_n^0\rangle$ , a função de onda do  $n$ -ésimo estado excitado, a partir da função de onda do estado fundamental,  $|0\rangle$ , isto é,

$$|u_n^0\rangle = A_n (a^\dagger)^n |0\rangle \quad (8.28)$$

onde  $A_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left( \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \right)^n$ . De (??) encontra-se

$$x = \sqrt{\frac{1}{2m\omega_0}} (a^\dagger + a)$$

Logo,  $\hat{H}_1$  pode ser reescrito como

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2}\alpha x^2 = \frac{1}{2}\alpha \left( \frac{1}{2m\omega_0} \right) (a^\dagger + a)^2$$

Assim, de (8.8), isto é,

$$E_n^1 = \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^0 \rangle$$

encontra-se

$$\begin{aligned} E_n^1 &= \frac{\alpha}{4m\omega_0} \langle u_n^0 | (a^\dagger + a)^2 | u_n^0 \rangle \\ &= \frac{\alpha}{4m\omega_0} \langle u_n^0 | (a^{\dagger 2} + a^\dagger a + a a^\dagger + a^2) | u_n^0 \rangle \end{aligned}$$

Usando a ortogonalidade dos  $|u_n^0\rangle$  e que

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= \hbar, \\ a^\dagger |u_n^0\rangle &= \sqrt{(n+1)\hbar} |u_{n+1}^0\rangle, \\ a |u_n^0\rangle &= \sqrt{n\hbar} |u_{n-1}^0\rangle, \text{ etc.} \end{aligned}$$

então

$$\begin{aligned} E_n^1 &= \frac{\alpha}{4m\omega_0} \left( = 0 \underbrace{\langle u_n^0 | a^{\dagger 2} | u_n^0 \rangle} + \langle u_n^0 | a^\dagger a | u_n^0 \rangle + \langle u_n^0 | a a^\dagger | u_n^0 \rangle + = 0 \underbrace{\langle u_n^0 | a^2 | u_n^0 \rangle} \right) \\ &= \frac{\alpha}{4m\omega_0} \left( \langle u_n^0 | a^\dagger a | u_n^0 \rangle + = \langle u_n^0 | \hbar + a^\dagger a | u_n^0 \rangle \underbrace{\langle u_n^0 | a a^\dagger | u_n^0 \rangle} \right) \\ &= \frac{\alpha}{4m\omega_0} (2 \langle u_n^0 | a^\dagger a | u_n^0 \rangle + \hbar \langle u_n^0 | u_n^0 \rangle) \end{aligned}$$

Mas,

$$\begin{aligned} a^\dagger a |u_n^0\rangle &= a^\dagger (a |u_n^0\rangle) \\ &= a^\dagger (\sqrt{n\hbar} |u_{n-1}^0\rangle) \\ &= \sqrt{n\hbar} a^\dagger |u_{n-1}^0\rangle \\ &= \sqrt{n\hbar} \sqrt{((n-1)+1)\hbar} |u_n^0\rangle \\ &= \sqrt{n\hbar} \sqrt{n\hbar} |u_n^0\rangle \\ &= n\hbar |u_n^0\rangle \end{aligned}$$

então,

$$\begin{aligned} E_n^1 &= \frac{\alpha}{4m\omega_0} \left( 2n\hbar = 1 \underbrace{\langle u_n^0 | u_n^0 \rangle} + \hbar = 1 \underbrace{\langle u_n^0 | u_n^0 \rangle} \right) \\ &= \frac{\alpha}{4m\omega_0} (2n\hbar + \hbar) \\ &= \frac{\hbar\alpha}{2m\omega_0} \left( n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

ou

$$E_n^1 = \frac{1}{2}\alpha \frac{\hbar}{m\omega_0} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (8.29)$$

que concorda com o resultado obtido em (8.25), mas usando apenas as propriedades de operadores. A energia no nível  $n$  até primeira ordem em  $\alpha$ , isto é,  $E_n = E_n^0 + E_n^1 + \mathcal{O}(\alpha^2)$ ,

$$\begin{aligned} E_n &= \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0 + \frac{1}{2}\alpha \frac{\hbar}{m\omega_0} \left( n + \frac{1}{2} \right) \\ &= \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \left( \omega_0 + \frac{\alpha}{2m\omega_0} \right) + \mathcal{O}(\alpha^2) \end{aligned} \quad (8.30)$$

é:

É importante notar que, embora tenhamos resolvido este problema por um método aproximativo, existe uma solução exata para a equação de Schrödinger do sistema. De fato, reescrevendo o Hamiltoniano na forma

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

onde a frequência modificada  $\omega$  é dada por

$$\begin{aligned} \omega &= \sqrt{\frac{k + \alpha}{m}} = \sqrt{\frac{k}{m} + \frac{\alpha}{m}} \\ &= \sqrt{\frac{k}{m}} \sqrt{1 + \frac{\alpha}{k}} \\ &= \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\alpha}{k}} \end{aligned}$$

e as energias do sistema são

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (8.31)$$

Podemos agora comparar a solução exata com a solução perturbativa, expandindo  $\omega$  em potencia de  $\frac{\alpha}{k} \ll 1$ . Usando a equação

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{\alpha}{k}}$$

encontra-se

$$\begin{aligned}
 \omega &= \omega_0 \left(1 + \frac{\alpha}{k}\right)^{1/2} \\
 &= \omega_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{k} + \mathcal{O}(\alpha^2)\right) \\
 &\cong \omega_0 + \frac{1}{2} \frac{\alpha \omega_0}{k} \\
 &= \omega_0 + \frac{1}{2} \frac{\alpha \omega_0}{m \omega_0^2} \\
 &= \omega_0 + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{m \omega_0}
 \end{aligned}$$

onde usamos  $k = m\omega_0^2$ . Então, até primeira ordem em  $\alpha$ ,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \left(\omega_0 + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{m \omega_0}\right) + \mathcal{O}(\alpha^2)$$

Como até primeira ordem,  $E_n = E_n^0 + E_n^1$ , podemos encontrar a correção da energia

$$\begin{aligned}
 E_n^1 &= E_n - E_n^0 \\
 &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \left(\omega_0 + \frac{1}{2} \frac{\alpha}{m \omega_0}\right) - \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0
 \end{aligned}$$

ou

$$E_n^1 = \frac{\alpha}{2} \frac{\hbar}{m \omega_0} \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (8.32)$$

em concordância com o resultado da teoria de perturbação.

### 8.1.3 Estados degenerados

Na teoria de perturbação desenvolvida na seção anterior, admitimos que os estados do sistema não-perturbado eram não-degenerados. Os resultados práticos desta suposição podem ser facilmente reconhecidos se observarmos a correção da função de onda em primeira ordem e a correção da energia em segunda ordem de perturbação, Eqs. (8.12) e (8.19), respectivamente. Em ambas as fórmulas aparecem uma soma sobre os estados  $k \neq n$ , com um termo no denominador do tipo  $(E_n^0 - E_k^0)$ . A possibilidade de existência de estados degenerados permite a ocorrência de  $E_n^0 = E_k^0$ , para  $k \neq n$  e, então, os valores de ambas as equações tornariam-se infinitos, o que seria um resultado não físico.

Com a finalidade de permitirmos a descrição perturbativa de sistemas onde ocorram estados degenerados, faremos aqui algumas modificações na teoria desenvolvida anteriormente. Vamos considerar, inicialmente, o procedimento para um estado não perturbado que seja duplamente degenerado.

A generalização para estados com qualquer grau de degenerescência será imediata.

Assim sendo, vamos admitir que o Hamiltoniano do sistema seja  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$  e que os dois estados degenerados não perturbados sejam, por exemplo,  $|u_1^0\rangle$  e  $|u_2^0\rangle$ , isto é,  $E_1^0 = E_2^0 = E_0$ .<sup>3</sup>

Suponha ainda que estamos interessados na correção até primeira ordem no autovetor  $|u_n^0\rangle$  com  $n = 1$ . Pela fórmula (8.12) isto daria infinito para  $k \neq n = 2$ , uma vez que  $\langle u_2^0 | \hat{H}_1 | u_1^0 \rangle \neq 0$  e  $E_1^0 - E_2^0 = 0$ . Da mesma forma para  $n = 2$  e  $k \neq n = 1$ . Por outro lado, mesmo para  $n = 1$  ou  $2$  e  $k = 3, 4, \dots$ , não haveria este problema já que estamos restringindo a degenerescência aos estados com  $n = 1$  e  $2$ . Nosso problema, então, está restrito ao subespaço dos estados degenerados, enquanto que para os outros podem ser aplicados os resultados anteriores. No nosso caso especial, o subespaço será bidimensional e os vetores que descrevem este espaço serão combinações lineares de  $|u_1^0\rangle$  e  $|u_2^0\rangle$ , isto é,

$$|v_\alpha^0\rangle = c_{\alpha 1} |u_1^0\rangle + c_{\alpha 2} |u_2^0\rangle, \quad (\alpha = 1 \text{ e } 2). \quad (8.34)$$

Note que  $\hat{H}_0 |v_\alpha^0\rangle = E_0 |v_\alpha^0\rangle$  para  $\alpha = 1$  e  $2$ . Vamos considerar que esta nova base seja ortornormal, no sentido de que se possam determinar os  $c_{\alpha j}$ . Assim

$$\langle v_\alpha^0 | v_\alpha^0 \rangle = 1$$

segue que

$$|c_{\alpha 1}|^2 + |c_{\alpha 2}|^2 = 1, \quad (\alpha = 1 \text{ e } 2) \quad (8.35)$$

Além disso, vamos admitir que, nesta base,  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$  seja diagonal em primeira ordem em  $\lambda$ , isto é,

$$\hat{H} |v_\alpha^0\rangle = E |v_\alpha^0\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

onde  $E = E_0 + \lambda E^1$ . Assim,

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) |v_\alpha^0\rangle = (E_0 + \lambda E^1) |v_\alpha^0\rangle$$

ou, com  $|v_\alpha^0\rangle = \sum_{k=1,2} c_{\alpha k} |u_k^0\rangle$ ,

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) \sum_{k=1,2} c_{\alpha k} |u_k^0\rangle = (E_0 + \lambda E^1) \sum_{k=1,2} c_{\alpha k} |u_k^0\rangle$$

$$\sum_{k=1,2} c_{\alpha k} E_0 |u_k^0\rangle + \lambda \sum_{k=1,2} c_{\alpha k} \hat{H}_1 |u_k^0\rangle = (E_0 + \lambda E^1) \sum_{k=1,2} c_{\alpha k} |u_k^0\rangle$$

---

<sup>3</sup>Pode-se mostrar que, havendo degenerescência, uma combinação linear das autofunções é também uma autofunção pertencente ao mesmo autovalor. Seja por exemplo, a combinação linear

$$|v^0\rangle = c_1 |u_1^0\rangle + c_2 |u_2^0\rangle \quad (8.33)$$

Como  $\hat{H}_0 |u_1^0\rangle = E_0 |u_1^0\rangle$  e  $\hat{H}_0 |u_2^0\rangle = E_0 |u_2^0\rangle$ , segue-se  $\hat{H}_0 |v^0\rangle = \hat{H}_0 (c_1 |u_1^0\rangle + c_2 |u_2^0\rangle) = E_0 |v^0\rangle$ , como havíamos antecipado.

Fazendo-se o produto escalar com  $\langle u_j^0 |$ , obtém-se

$$c_{\alpha j} E_0 + \lambda k = 1, 2 \sum c_{\alpha k} \langle u_j^0 | \hat{H}_1 | u_k^0 \rangle = E_0 + \lambda E^1 c_{\alpha j}$$

e

$$\lambda^1 : k = 1, 2 \sum c_{\alpha k} \langle u_j^0 | \hat{H}_1 | u_k^0 \rangle = E^1 c_{\alpha j}$$

ou

$$k = 1, 2 \sum \left[ \left( \hat{H}_1 \right)_{jk} - E^1 \delta_{jk} \right] c_{\alpha k} = 0 \quad (8.36)$$

Como  $c_{\alpha j}$  são coeficientes arbitrários, esta equação é satisfeita quando o determinante dos termos entre parênteses é nulo, isto é,

$$\det \left( \left( \hat{H}_1 \right)_{jk} - E^1 \delta_{jk} \right) = 0$$

ou

$$\begin{vmatrix} \left( \hat{H}_1 \right)_{11} - E^1 & \left( \hat{H}_1 \right)_{12} \\ \left( \hat{H}_1 \right)_{21} & \left( \hat{H}_1 \right)_{22} - E^1 \end{vmatrix} = 0 \quad (8.37)$$

Este é exatamente o problema de encontrar autovalores de  $\hat{H}_1$  subespaço dos estados degenerados. Esses autovalores,  $E^1$ , nos dão a correção da energia em primeira ordem de  $\lambda$ . Resolvendo (8.37), obtém-se

$$E_{\pm}^1 = \frac{1}{2} \left[ \left( \hat{H}_1 \right)_{11} + \left( \hat{H}_1 \right)_{22} \right] \pm \frac{1}{2} \left[ \left( \left( \hat{H}_1 \right)_{11} + \left( \hat{H}_1 \right)_{22} \right)^2 + 4 \left( \hat{H}_1 \right)_{12}^2 \right]^{1/2} \quad (8.38)$$

A seguir, faremos algumas aplicações desta teoria.

#### 8.1.4 Efeito Stark no átomo de hidrogênio

Método de Dalgarno

O efeito de um campo elétrico externo sobre os níveis de energia de um átomo de hidrogênio (ou hidrogenóide) é conhecido como efeito Stark. O Hamiltoniano não-perturbado é, como sabemos,

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \quad (8.39)$$

cujas autofunções denotamos por  $u_{nlm}(r, \theta, \phi)$ , são as autofunções do átomo de hidrogênio. A perturbação introduzida pelo campo elétrico  $\mathcal{E}$  é dada por

$$H_1 = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r \cos \theta \quad (8.40)$$

onde estamos considerando o campo elétrico constante.

A correção em primeira ordem do estado fundamental  $u_{100}^0(r, \theta, \phi)$  é nula, por questão de simetria, como pode ser mostrado.<sup>4</sup> Em vista disso, temos que procurar correções de ordem superiores.

A correção de energia em segunda ordem, por exemplo, recai num somatório difícil de ser resolvido de forma fechada, quando usamos o método perturbativo desenvolvido nas seções anteriores. Dalgarno desenvolveu um método com o qual é possível calcularmos  $E_{100}^2$  de forma fechada, que apresentamos a seguir.

Partimos da equação (8.18) da seção anterior, que nos dá a correção da energia em segunda ordem, isto é

$$E_n^2 = \langle u_n^0 | \hat{H}_1 | u_n^1 \rangle \quad (8.41)$$

Vamos agora admitir que  $|u_n^1\rangle$  e  $|u_n^0\rangle$  estejam relacionada pela equação de operadores

$$|u_n^1\rangle = \hat{G} |u_n^0\rangle \quad (8.42)$$

onde  $\hat{G}$  é um operador escalar. Desta forma, a equação (8.41) torna-se

$$E_n^2 = \langle u_n^0 | \hat{H}_1 \hat{G} | u_n^0 \rangle \quad (8.43)$$

que é exatamente a forma da correção de primeira ordem do operador  $\hat{H}_1 \hat{G}$ . Assim, para calcularmos a correção em segunda ordem em teoria de perturbação, por este método, precisamos determinar o operador  $\hat{G}$  e então calcularmos o valor esperado do produto  $\hat{H}_1 \hat{G}$ , o que equivale a usarmos a teoria em primeira ordem. Assim sendo, tomemos a equação (8.14) que é apropriada para o momento, isto é:

$$\lambda^1 : \left( \hat{H}_0 - E_n^0 \right) |u_n^1\rangle = - \left( \hat{H}_1 - E_n^1 \right) |u_n^0\rangle \quad (8.44)$$

Substituindo-se (8.42) nesta equação, obtemos:

$$\left( \hat{H}_0 - E_n^0 \right) \hat{G} |u_n^0\rangle = - \left( \hat{H}_1 - E_n^1 \right) |u_n^0\rangle$$

ou

$$\hat{H}_0 \hat{G} |u_n^0\rangle - E_n^0 \hat{G} |u_n^0\rangle = - \left( \hat{H}_1 - E_n^1 \right) |u_n^0\rangle$$

$$\hat{H}_0 \hat{G} |u_n^0\rangle - \hat{G} \hat{H}_0 |u_n^0\rangle = - \left( \hat{H}_1 - E_n^1 \right) |u_n^0\rangle$$

onde usamos o fato de que  $\hat{H}_0 |u_n^0\rangle = E_n^0 |u_n^0\rangle$ . Finalmente encontramos

$$\left[ \hat{G}, \hat{H}_0 \right] |u_n^0\rangle = \hat{V} |u_n^0\rangle \quad (8.45)$$

---

<sup>4</sup>Veja, por exemplo, Gasiorowics: *Física Quântica*.

onde definimos o operador

$$\hat{V} = \hat{H}_1 - E_n^1 \quad (8.46)$$

A equação (8.45) é geral, podendo ser aplicada a qualquer situação, desde que o nível que queremos corrigir possua energia não-degenerada. Vamos aplicá-la então ao estado fundamental do átomo de hidrogênio que satisfaz esse requisito. Neste caso,  $|u_n^0\rangle = |n=1, l=0, m=0\rangle \equiv |1, 0, 0\rangle$ . Em termos explícitos, esta função é dada por:

$$|1, 0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \quad (8.47)$$

Substituindo (8.39) em (8.45), e lembrando que  $-e^2/r$  comuta com o operador  $\hat{G}$ , que é uma função escalar, temos

$$\begin{aligned} [\hat{G}, \hat{H}_0] |u_n^0\rangle &= \left[ \hat{G}, -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right] |u_n^0\rangle \\ &= \left[ \hat{G}, -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] |u_n^0\rangle \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \hat{G} \nabla^2 |u_n^0\rangle - \nabla^2 (\hat{G} |u_n^0\rangle) \right\} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \hat{G} \nabla^2 |u_n^0\rangle - \hat{G} \nabla^2 |u_n^0\rangle - (\nabla^2 \hat{G}) |u_n^0\rangle - 2 (\vec{\nabla} \hat{G}) \cdot (\vec{\nabla} |u_n^0\rangle) \right\} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ (\nabla^2 \hat{G}) |u_n^0\rangle + 2 (\vec{\nabla} \hat{G}) \cdot (\vec{\nabla} |u_n^0\rangle) \right\} \end{aligned}$$

Mas,

$$\vec{\nabla} |u_n^0\rangle = \vec{\nabla} \left( \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \right) = \left( -\frac{1}{a_0} |u_n^0\rangle \right) \hat{\mathbf{r}}$$

Logo,

$$[\hat{G}, \hat{H}_0] |u_n^0\rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ (\nabla^2 \hat{G}) - \frac{2}{a_0} \frac{\partial G}{\partial r} \right\} |u_n^0\rangle \quad (8.48)$$

onde usamos  $\vec{\nabla} \hat{G} \cdot \hat{\mathbf{r}} = \frac{\partial G}{\partial r}$ . Podemos então escrever

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \nabla^2 \hat{G} - \frac{2}{a_0} \frac{\partial G}{\partial r} \right\} |u_n^0\rangle = \hat{V} |u_n^0\rangle \quad (8.49)$$

Na verdade,  $\hat{V} = \hat{H}_1 - E_n^1 = \hat{H}_1$ , uma vez que  $E_n^1 = 0$ , para o estado fundamental do átomo de hidrogênio. Assim, de (8.40)

$$\hat{V} = \hat{H}_1 = e\mathcal{E}r \cos \theta$$

Finalmente, encontra-se uma equação de determina  $\hat{G}$  para o estado fundamental do átomo de hidrogênio, isto é:

$$\nabla^2 \hat{G} - \frac{2}{a_0} \frac{\partial \hat{G}}{\partial r} = \frac{2m}{\hbar^2} e\mathcal{E}r \cos \theta. \quad (8.50)$$

Vamos supor uma solução tipo

$$G(r) = \sum_l A_l(r) P_l(\cos \theta) \quad (8.51)$$

onde  $P_l$  são os polinômios de Legendre, onde  $P_1(\cos \theta) = \cos \theta$ . Substituindo-se na equação (8.50) obtém-se:

$$\nabla^2 \sum_l A_l(r) P_l(\cos \theta) - \frac{2}{a_0} \frac{\partial}{\partial r} \sum_l A_l(r) P_l(\cos \theta) = \frac{2m}{\hbar^2} e\mathcal{E}r P_1(\cos \theta)$$

Multiplicando-se esta equação por  $P_{l'}(\cos \theta)$  e integrando no argumento, encontramos

$$\begin{aligned} & \sum_l \int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \nabla^2 (A_l(r) P_l(\cos \theta)) + \\ & + \frac{2}{a_0} \sum_l \frac{\partial}{\partial r} A_l(r) \int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) P_l(\cos \theta) \\ & = \frac{2m}{\hbar^2} e\mathcal{E}r \int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) P_1(\cos \theta) \end{aligned}$$

Usando a ortogonalidade dos polinômios de Legendre, temos, para  $l' \neq 1$ ,

$$\begin{aligned} & \sum_l \int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \nabla^2 (A_l(r) P_l(\cos \theta)) + \\ & + \frac{2}{a_0} \sum_l \frac{\partial}{\partial r} A_l(r) \int_{-1}^1 d(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) P_l(\cos \theta) \\ & = 0 \end{aligned}$$

Assim, para  $l' \neq 1$  equivale ‘solução da equação homogênea,  $G_h = l \neq 1 \sum A_l(r) P_l(\cos \theta)$  que, evidentemente, não contribui para as mudanças na energia, como se pode ver da equação (8.43). O único termo da expansão que contribui é para  $l = 1$ , que corresponde a uma solução particular da equação inhomogênea. Logo

$$G = A_1(r) \cos \theta \quad (8.52)$$

Substituindo em (8.50), encontramos

$$\nabla^2 [A_1(r) \cos \theta] - \frac{2}{a_0} \frac{\partial}{\partial r} [A_1(r) \cos \theta] = \frac{2m}{\hbar^2} e\mathcal{E}r \cos \theta \quad (8.53)$$

Usando o laplaciano em coordenadas esféricas

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

obtém-se

$$\begin{aligned} \nabla^2 [A_1(r) \cos \theta] &= \frac{\cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial A_1(r)}{\partial r} \right) + \frac{A_1(r)}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \cos \theta \right) \\ &= \frac{\cos \theta}{r^2} \left( 2r \frac{\partial A_1(r)}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 A_1(r)}{\partial r^2} \right) + \frac{A_1(r)}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (-\sin^2 \theta) \\ &= \frac{\cos \theta}{r^2} \left( 2r \frac{\partial A_1(r)}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 A_1(r)}{\partial r^2} \right) + \frac{A_1(r)}{r^2 \sin \theta} (-2 \sin \theta \cos \theta) \\ &= \left( \frac{2}{r} \frac{\partial A_1(r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 A_1(r)}{\partial r^2} - \frac{2}{r^2} A_1(r) \right) \cos \theta \end{aligned}$$

Assim,

$$\frac{\partial^2 A_1(r)}{\partial r^2} + \left( \frac{2}{r} - \frac{2}{a_0} \right) \frac{\partial A_1(r)}{\partial r} - \frac{2}{r^2} A_1(r) = \frac{2m}{\hbar^2} e\mathcal{E} r \quad (8.54)$$

A solução desta equação é

$$A_1(r) = -\frac{ma_0}{\hbar^2} e\mathcal{E} \left( \frac{r^2}{2} + a_0 r \right) \quad (8.55)$$

como pode ser facilmente verificado, por substituição direta em (8.54). Portanto, de (8.52) encontramos

$$G = A_1(r) P_1(\cos \theta) = -\frac{ma_0}{\hbar^2} e\mathcal{E} \left( \frac{r}{2} + a_0 \right) r \cos \theta \quad (8.56)$$

ou

$$G = -\frac{ma_0}{\hbar^2} e\mathcal{E} \left( \frac{r}{2} + a_0 \right) z \quad (8.57)$$

A correção de segunda ordem da energia pode agora ser feita, usando-se (8.56) e (8.43), isto é:

$$\begin{aligned} E_{1,0,0}^2 &= \langle 1, 0, 0 | \hat{H}_1 \hat{G} | 1, 0, 0 \rangle \\ &= \langle 1, 0, 0 | (e\mathcal{E} r \cos \theta) \left( -\frac{ma_0}{\hbar^2} e\mathcal{E} \left( \frac{r}{2} + a_0 \right) r \cos \theta \right) | 1, 0, 0 \rangle \\ &= -\frac{ma_0}{\hbar^2} e^2 \mathcal{E}^2 \left( \frac{1}{4\pi} \frac{4}{a_0^3} \right) \int d\mathbf{r} \left( \frac{r^2}{2} + a_0 r \right) r \cos^2 \theta e^{-2r/a_0} \\ &= -\frac{m}{\hbar^2 \pi a_0^2} e^2 \mathcal{E}^2 \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cos^2 \theta \sin \theta \int_0^\infty dr e^{-2r/a_0} \left( \frac{r^3}{2} + a_0 r^2 \right) r^2 \end{aligned}$$

ou

$$E_{1,0,0}^2 = -\frac{4m}{3\hbar^2 a_0^2} e^2 \mathcal{E}^2 \int_0^\infty dr e^{-2r/a_0} \left( \frac{r^5}{2} + a_0 r^4 \right)$$

Lembrando que

$$\int_0^\infty dr r^n e^{-2r/a_0} = \frac{a_0^{n+1}}{2^{n+1}} n!$$

encontra-se finalmente

$$E_{1,0,0}^2 = -\frac{4m}{3\hbar^2} \frac{e^2}{a_0^2} \mathcal{E}^2 \left( \frac{a_0^6}{2^6 2} 5! + \frac{a_0^6}{2^5} 4! \right)$$

ou

$$E_{1,0,0}^2 = -\frac{9m}{4\hbar^2} e^2 \mathcal{E}^2 a_0^4 \quad (8.58)$$

Este é o resultado da soma da série na Eq. (16-43) do Gasiorowics, usando a teoria de perturbação.

# Index

- Angstrom, 16
- Balmer, 16
  - Série espectral de, 16
- Bohr, 20
  - Princípio da correspondência de, 20
  - Postulados de, 20
  - Raio de, 24
- Calor específico dos sólidos, 5, 27
- Corpo negro, 5
  - Radia
- Debye, 29
  - Calor específico no modelo de, 29
- Dulong e Petit
  - Lei de, 27
- Efeito fotoelétrico, 5, 16
- Einstein, 28
  - Calor específico no modelo de, 28
- Espectro de linha dos átomos, 16
- Geiger e Marsden
  - Experiências de, 18
- Oscilador harmônico simples, 25
- Radia
  - Lei de Planck, 13
  - Lei de Rayleigh-Jeans, 11
  - Lei de Stefan-Boltzman, 10
  - Leis de Kirchoff, 6
  - Leis de Wien, 11
  - Teorema da cavidade de Kirchoff, 9
  - Teoria de troca de Prevost, 6
- Radia
  - Ritz, 18
    - Princípio de combina
    - Termo espectral de, 18
- Rutherford, 18
  - Modelo atômico de, 18
- Rydberg, 16
  - Constante de, 16
  - Série espectral de, 16
- Sommerfeld, 25

Thomson, 18  
Modelo atômico de, 18

Variáveis de a

Wilson, 25