

CURSO DE MECÂNICA QUÂNTICA

João Luís Andrade e Silva

Versão não revista pelo autor, elaborada a partir dos apontamentos disponibilizados na década de oitenta a João Lin Yun, como aluno da disciplina

Curso de Mecânica Quântica

(Bacharelato em Física)

1. A teoria de de Broglie e a equação de Schrödinger

- 1.1. O quantum de ação e o quantum de luz; as ondas fantasmas.
- 1.2. Análise crítica da teoria de Bohr-Sommerfeld.
- 1.3. As ondas de matéria.
- 1.4. A difracção dos electrões e o microscópio electrónico.
- 1.5. Velocidade de fase e velocidade de grupo.
- 1.6. A relação mecânica do quantum.
- 1.7. A equação do eikonal.
- 1.8. A equação de Schrödinger.

2. Operadores e espaços de funções

- 2.1. Operadores lineares.
- 2.2. Funções de operadores.
- 2.3. Operadores adjuntos, hermiticos e unitarios.
- 2.4. Espaços vectoriais de funções.
- 2.5. Série e integral de Fourier.
- 2.6. Ortonormalizações. O delta de Dirac.
- 2.7. Espectros de operadores. Caso dos operadores hermiticos.

3. Observáveis e operadores

- 3.1. A posição. Princípio das interferências.
- 3.2. Restrições às funções de onda e conservação da probabilidade de presença.
- 3.3. Normalizações numa caixa.
- 3.4. A energia. O operador hamiltoniano.
- 3.5. A quantidade de movimento.
- 3.6. O operador $-i\hbar \nabla$.
- 3.7. O operador posição.
- 3.8. Observáveis e operadores. O exemplo das componentes do momento angular.

4. Princípios fundamentais e interpretações físicas

- 4.1. Introdução.
- 4.2. Os postulados.
- 4.3. Alguns teoremas fundamentais.
- 4.4. Valores médios e variâncias.
- 4.5. As relações de Heisenberg.
- 4.6. Dois exemplos de operações de medida.
- 4.7. A complementaridade de Bohr.

5. Potenciais rectangulares e efeito túnel

- 5.1. Potenciais rectangulares.
- 5.2. Penetrações de uma barreira de extensão infinita (caso $E > V_0$).
- 5.3. Penetrações de uma barreira de extensão infinita (caso $E < V_0$).
- 5.4. Traversia de uma barreira de extensão finita. Efeito túnel.

6. Osciladores harmónicos

- 6.1. Importância do problema.
- 6.2. O oscilador linear harmónico e o método de factorização.

1. A teoria de de Broglie e a equação de Schrödinger

- 1.1. O quantum de acção e o quantum de luz. As ondas ^{fanta} _{smas}
- 1.2. Análise crítica da teoria de Bohr-Sommerfeld.
- 1.3. As ondas de matéria.
- 1.4. A difracção dos electrões e o microscópio electrónico.
- 1.5. Velocidade de fase e velocidade de grupo.
- 1.6. A relação mecânica do quantum.
- 1.7. A equação do eikonal.
- 1.8. A equação de Schrödinger.

1. O quantum de acção e o quantum de luz; as ondas fantasmas.

O quantum de acção, a famosa constante h , foi introduzida na Física por Max Planck (1900), a propósito da teoria do corpo negro. De facto, tratava-se de um expediente para obter uma lei de distribuição da energia radiada em função da frequência, concordante com os dados experimentais, e que não fosse teoricamente absurda como a lei clássica de Rayleigh-Jeans. Mas essa ideia do quantum era tão profundamente incompatível com as concepções da Física de então que nem o próprio Planck se pôde dar conta da enorme influência que viria a ter a sua descoberta. A tendência geral era no sentido de minimizar a importância do problema e, sobretudo, olhar como eminentemente transitória uma solução de tal forma heterodoxa.

Foi Einstein quem se apercebeu que a introdução da constante h marcava o fim de uma era e quem, com a teoria do efeito foto-eléctrico (1905) deu direito de cidadania à constante de Planck. A sua hipótese fundamental afirmava que a luz era constituída por grãos, os quanta de luz a que hoje chamamos fótons, mas tratava-se de uma teoria híbrida porque a energia desses fótons era suposta definida pela frequência da onda luminosa clássica pela relação do quantum

$$(1) \quad E = h\nu$$

Assim, as propriedades granulares atribuídas à luz pressupunham explicitamente as suas propriedades ondulatórias, as quais pareciam aliás indispensáveis para compreender os fenómenos de interferência e de difracção.

Confrontado com o problema fundamental do dualismo onda-corpusculo, isto é, com a necessidade de atribuir simultaneamente à luz propriedades ondulatórias e corpusculares, Einstein concebeu uma solução de grande originalidade conceptual. Pois que o efeito foto-eléctrico parecia impor a ideia que a luz actuava individualmente por grãos, por quanta, Einstein admitiu que a energia luminosa existia na realidade sob a forma de fótons. Quanto aos fenómenos que evidenciavam o carácter ondulatório da luz, verificava-se que eram efectivamente fenómenos colectivos nos quais interviam um enorme número de fótons. Assim, Einstein era levado a pensar que, quando

do os fótons e determinando de esta maneira a sua repartição espacial, existiam ondas sem energia ou quasi sem energia a que chamou, com humor, as ondas fantasmas. Nesta perspectiva, a interpretação de um fenómeno interferencial consistiria em dizer que a energia luminosa alcançava a placa fotografica registadora sob a forma de fótons, grãos de energia perfeitamente localizados, que se distribuíam individualmente sobre a placa ao acaso, mas com uma probabilidade maior ou menor consoante a intensidade da "onda fantasma" correspondente no respectivo elemento da superfície. A observação usual de franjas claras e escuras seria, então, a consequência de que a intensidade da onda fantasma é definida pela teoria ondulatória usual e que, em condições normais de experiência, o número de fótons que chegam quasi instantaneamente à placa é tão grande que mascara o fenómeno individual subjacente.

Experiências de interferência com fontes luminosas muito fracas, compensadas por tempos de exposição muito longos, foram realizadas pela primeira vez por Taylor (1909), e recommçadas por diversos outros físicos com intensidades cada vez menores. Tais experiências, favoráveis à observação de fenómenos individuais, destinaram-se sobretudo a verificar se as propriedades interferenciais são realmente independentes da intensidade da luz utilizada, mas serviram acessoriamente para confirmar as ideias de Einstein sobre a estrutura granular da energia luminosa.



Uma placa interferencial
obtida com ondas de luz
de fraca intensidade

Assim, é a Einstein que deremo a ideia de que a intensidade da onda num pequeno elemento de volume de espaço é proporcional ao número de corpúsculos que aí se podem encontrar ou, noutros termos, a probabilidade de aí se encontrar um determinado corpúsculo. Teremos ocasião de aminorar a grande importância desta concepção em Mecânica quântica.

2. Análise crítica da teoria de Bohr-Sommerfeld.

O outro grande progresso teórico da Microfísica nos começos deste século foi a interpretação das estruturas atômicas por Niels Bohr (1913), amplamente generalizada por Sommerfeld, e para a qual contribuíram muitos outros físicos.

Nem vale a pena insistir sobre a capacidade explicativa dessa primeira teoria do átomo, que permitiu interpretar um grande número de fenômenos e originou notáveis progressos formais e experimentais. Mas deve dizer-se que a teoria de Bohr-Sommerfeld teve um papel decisivo na aceitação da ideia de que a constante h impõe a sua presença de uma forma definitiva — talvez, no espírito do tempo, fosse preferível dizer: de uma forma irremediável. Além disso, foi essa teoria que previu a existência de valores discretos, privilegiados, da energia dos edifícios atômicos e moleculares, conhecidos como chamados "estados estacionários". O conceito de estado estacionário foi, aliás, confirmado directamente pelas observações de Franck e Hertz (1914), e as medidas dos valores da energia correspondentes conheceram então uma vaga de que é hoje difícil dar-mo-nos conta. Mais tarde, uma outra previsão da teoria, a quantificação do momento magnético atômico, também foi brilhantemente confirmada pelas experiências de Stern e Gerlach (1921).

Mas os grandes méritos da teoria de Bohr-Sommerfeld não bastam para fazer esquecer as suas fraquezas. Assim, para certos problemas, como é o caso do átomo de hélio, a confirmação experimental das previsões teóricas só se obtém a custo de uma modificação arbitrária do postulado geral de quantificação. De resto, sempre que se trata de um sistema degenerado a utilização de diferentes sistemas de coordenadas pode conduzir a trajectórias quantificadas diferentes. Em qualquer caso, a intensidade das linhas espectrais só podia ser calculada por meio do princípio de correspondência o qual, pela sua própria natureza, se apresentava como estrangeiro à teoria.

O mais grave é que, para além de tais críticas que podem, apesar de tudo, ser olhadas como circunstanciais, a construção de Bohr enfermava de um mal muito mais profundo. Com efeito, ela fora definida pela adjução à Mecânica clássica

~~Electromagnetismo~~ e ao Electromagnetismo maxwelliano de certas regras totalmente ad hoc. Claro está que, para explicar as propriedades da matéria ao nível microscópico, é lícito introduzir novos conceitos e novas leis, capazes de permitir a interpretação dos dados experimentais. Mas não se pode considerar aceitável uma utilização tão desenvolvida de uma doutrina com a coerência interna própria da Física clássica: postular que os electrões atómicos se deslocam de acordo com as equações de Newton e, ao mesmo tempo, restringir os estados dinâmicos possíveis pela regra de quantificação

$$(2) \quad \oint p_x dq_x = n_x h \quad (n_x \text{ inteiro}),$$

ou aceitar as equações de Maxwell e, ao mesmo tempo, afirmar que num estado estacionário o electrão não radia energia, não corresponde seguramente a uma concepção sã da Física teórica.

Verificada a incapacidade da doutrina clássica para explicar as propriedades dos micro-objectos e constatada a inconsistência profunda das tentativas para lhe adicionar regras suplementares mais ou menos a priori, fácil era concluir da necessidade de construir uma Física nova, de natureza essencialmente quântica, e a teoria de de Broglie foi o primeiro passo nessa via.

3. As ondas de matéria

A ideia fundamental de Louis de Broglie (1923), que constituiu o ponto de partida da Mecânica ondulatória, foi a de generalizar às partículas materiais o dualismo onda-corpúsculo que Einstein tinha atribuído à luz. Do ponto de vista de de Broglie, a característica essencial da teoria de Bohr, confirmada pela experiência, era a intervenção na descrição dos edifícios atómicos e moleculares de números inteiros, que definem nomeadamente os estados estacionários. Sensível ao facto de que números inteiros intervêm também na teoria das ondas, por exemplo, na interpretação dos fenómenos de interferência e de difracção, de Broglie pensou que a atribuição de propriedades ondulatórias à matéria poderia, talvez, permitir explicar o

aparecimento de números inteiros na identificação dos estados estacionários. Assim foram introduzidas, por via puramente teórica, as ondas de matéria ou ondas broglianas e não deve deixar de assinalar-se a coragem intelectual que presupoz a atribuição de propriedades ondulatórias a um electrão ou a um átomo. De facto, é as ondas broglianas que vai caber o papel fundamental na Mecânica ondulatória.

Para introduzir um elemento ondulatório na estrutura da matéria, classicamente considerada de natureza corpuscular, de Broglie encontrava-se na posição simétrica da de Einstein, quando este procurava introduzir um elemento corpuscular na estrutura da luz, classicamente considerada de natureza ondulatória. Nesse modo enquanto Einstein utilizara a fórmula $E = h\nu$ para definir a ~~energia~~ energia do fóton a partir da frequência da luz, determinada pela óptica, de Broglie procurava utilizar a mesma fórmula $E = h\nu$ para definir a frequência da hipotética onda de matéria a partir da energia do corpúsculo, determinada pela Mecânica. Mas a própria lógica interna do seu raciocínio levou de Broglie a descobrir imediatamente uma outra relação fundamental entre grandezas ondulatórias e corpusculares.

Quem diz uma onda diz, pelo menos no caso mais simples, um fenómeno periódico espacialmente extenso. Considerando uma partícula material de massa própria m_0 , de Broglie associou-lhe no referencial próprio S_0 , em que a partícula se encontra imóvel, uma onda plana estacionária

$$\psi_0 = A e^{2\pi i \nu_0 t_0}$$

onde t_0 é o tempo próprio. Segundo a Relatividade, a energia e a quantidade de movimento em S_0 desta partícula são, respectivamente,

$$E_0 = m_0 c^2 \quad \vec{p}_0 = 0$$

Portanto, postulando no referencial próprio a relação de Planck $E_0 = h\nu_0$, a onda estacionária associada à partícula poderia também escrever-se

$$\psi_0 = A e^{2\pi i \frac{m_0 c^2}{h} t_0}$$

o valor da frequência própria exprimindo-se em termos da massa própria.

Considere-se agora um outro referencial galileano S , movendo-se em relação

a S_0 com a velocidade constante $-\vec{v}$, quer dizer, no qual a partícula tem a velocidade de \vec{v} . Para simplificar, supomos que o movimento relativo de S e S_0 se efectua na direcção comum ao eixo Ox e Ox' . Para saber como a onda de de Broglie é descrita em S , basta-nos efectuar a transformação dos tempos de Lorentz

$$t_0 = \frac{t - vx/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

e vem

$$\psi = A e^{\frac{2\pi i}{h} \left(\frac{m_0 c^2 t}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - \frac{m_0 v x}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \right)} = A e^{\frac{2\pi i}{h} (Et - \vec{p}x)}$$

Conclui-se que um observador de S vê a onda de matéria como uma onda plana e monocromática progressiva, à qual atribue a frequência

$$(3) \quad \nu = \frac{E}{h} \quad (\text{ou } E = h\nu)$$

e o comprimento de onda

$$(4) \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{ou } p = \frac{h}{\lambda})$$

A primeira destas equações significa que a fórmula de Planck, que fora postulada no referencial próprio do corpúsculo, permanece válida em qualquer outro referencial galileano. A segunda, chamada a fórmula de de Broglie, relaciona o comprimento de onda das ondas de matéria com a quantidade de movimento dos corpúsculos associados; é fácil generalizá-la considerando, no raciocínio precedente, uma direcção qualquer para a velocidade relativa dos dois referenciais. Convem então introduzir o vector de propagação \vec{k} (definido como tendo o valor $2\pi/\lambda$ e a direcção normal à superfície de onda) e é-se conduzido a escrever

$$(4') \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

com $\hbar = h/2\pi$. Simetricamente a fórmula de Planck pode exprimir-se sob a forma ($\omega = 2\pi\nu$)

$$(3') \quad E = \hbar \omega$$

4. A difracção dos electrões e o microscópio electrónico

Desde cedo, de Broglie considerou as ondas de matéria não como uma especulação

matemática mas como uma realidade física, e sugeriu que a existência dessas ondas poderia ser evidenciada pela realização de experiências de difracção ou de interferência de feixes monocinéticos de partículas materiais, por exemplo electrões. Uma sugestão análoga foi aliás apresentada, quasi logo em seguida, por Einstein.

Consideremos, por, electrões com uma energia cinética correspondente a uma diferença de potencial da ordem de algumas centenas de volts. Constata-se imediatamente que, nessas condições, é lícito escrever a fórmula (4) em termos não relativistas

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v}$$

onde m_0 é a massa própria do electrão. Dado que o teorema de conservação da energia se exprime sob a forma

$$eU = m_0 v^2 / 2,$$

(onde e é a carga do electrão e U a diferença de potencial aceleradora) vem

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U}}$$

ou, substituindo os valores das constantes,

$$\lambda = \sqrt{150/U} \quad (\lambda \text{ em angstroms, } U \text{ em volts})$$

Conclui-se que, para diferenças de potencial da ordem de grandezas consideradas 10^2 V os comprimentos de onda das ondas de matéria serão da ordem de 10^{-8} cm, isto é, comparáveis aos dos raios X. Portanto, se as ondas de matéria têm existência física, deve ser possível observar a difracção de um feixe monocinético de electrões por uma rede cristalina, tal como se observa a difracção dos raios X. Tal fenómeno foi observado acidentalmente, pela primeira vez, por Davidson e Germer (1927), utilizando um cristal de níquel, e tais experiências de difracção de electrões não só afirmaram a existência das ondas broglianas como a validade da fórmula $\lambda = h/p$. Hoje sabe-se reproduzir com feixes de partículas materiais todas as experiências clássicas da óptica electromagnética, e este novo ramo da Física dito óptica corpuscular ou óptica electrónica revelou-se de grande interesse, nomeadamente em consequência da importância prática do microscópio electrónico.

É sabido que a qualidade de um microscópio depende de dois factores: a capacidade de ampliação e o poder separador. A capacidade de ampliação exprime a relação entre as dimensões da imagem e do objecto, e não é difícil aumentá-la nos microscópios ópticos. Mas esse aumento será inútil se não for acompanhado de um acréscimo correspondente do poder separador, isto é, do valor da distância mínima entre dois pontos que são visíveis separadamente; de outra forma, a imagem será tanto menos nítida quanto mais ampliada tiver sido. Por isso, importa sobretudo a capacidade de ampliação útil C , que é limitada essencialmente pelo poder separador, e como este é proporcional ao comprimento de onda da radiação utilizada, verifica-se a existência de um limite da capacidade de ampliação útil para um determinado tipo de radiação.

Assim o microscópio óptico ordinário, que utiliza luz visível, não vai além de uma capacidade de ampliação útil $C \sim 1500$ a 2.000 , com um poder separador $\epsilon \sim 2$ ou $3 \cdot 10^{-4}$ cm. Com todas as complicações práticas que implica o emprego de radiação ultravioleta pode alcançar-se um valor $C \sim 3.000$ com $\epsilon \sim 10^{-4}$ cm — e não se pode ir mais longe com o microscópio clássico porque não se sabem construir lentes para radiações electromagnéticas de menor comprimento de onda, por exemplo o raio X.

No caso das ondas de matéria, são os campos eléctricos e magnéticos que, modificando convenientemente o comportamento dinâmico dos feixes de partículas materiais electrizadas, desempenham o papel de lentes. Ora o comprimento de onda das ondas de de Broglie, já da ordem do Å para $U \sim 100$ V, pode ser ainda muito diminuído pela utilização de campos aceleradores suficientemente fortes; para $U \sim 10^5$ V, comumente utilizada, obtém-se $\lambda \sim 4 \cdot 10^{-10}$ cm. Com esta técnica da microscopia electrónica obtém-se de maneira usual poderes separadores da ordem de 10^{-7} cm, e os melhores instrumentos dão ampliações úteis superiores a 200.000 , e a qualidade das imagens é tão boa que as fotografias reportam ampliações ulteriores para além de 10^6 . Assimile-se, enfim, que as possibilidades da microscopia corpuscular não estão de forma alguma esgotadas. O microscópio electrónico continua a progredir e o microscópio protónico, há anos em funcionamento experimental, permitirá novos avanços.

5. Velocidade de fase e velocidade de grupo

Retomando a teoria de de Broglie, seja uma onda plana monocromática cuja fase se escreve

$$\varphi = 2\pi [vt - x/\lambda] ;$$

a condição de que a fase guarde um valor constante implica então que o seu valor se propague com uma velocidade

$$2\pi t - x/\lambda = \text{const} \Rightarrow 2\pi dt - \frac{dx}{\lambda} = 0$$

(5)
$$V = \frac{dx}{dt} = \lambda v = \frac{\lambda}{T} \quad (T - \text{período}) \quad \frac{dx}{dt} = \lambda v$$

e essa velocidade de fase V tem, para as ondas de matéria, o valor

$$V = \frac{h}{\lambda} \frac{E}{h} = \frac{E}{\lambda} = \frac{c^2}{v} \quad (v - \text{velocidade do corpúsculo})$$

quer dizer,

(6)
$$Vv = c^2$$

Como a velocidade do corpúsculo v é certamente inferior a c , segue-se que a velocidade de fase V será superior a c , o que parece contradizer a teoria da Relatividade.

De facto, o que está em causa é o sentido físico do conceito de velocidade de fase. Tal conceito está estreitamente relacionado com o de onda plana monocromática, e essas ondas não são senão abstrações, casos limites cuja utilização se justifica apenas por razão de simplicidade matemática, mas que exigem uma interpretação prudente. A qualquer onda física correspondem intervalos não nulos de frequências e de comprimentos de onda e, no caso mais favorável, existem grupos de ondas quasi planas e monocromáticas mas de dimensões finitas. Assim é a velocidade de grupo, quer dizer a velocidade com que se propaga o máximo de intensidade de um grupo de ondas que tem um significado físico indubitável.

Para deduzir a expressão da velocidade de grupo retomaremos um raciocínio feito por Lord Rayleigh no século passado e consideraremos, de forma geral um meio dispersivo, isto é, tal que a velocidade de fase seja função da frequência. Um tal meio pode ser caracterizado por um índice de refração $n(v)$ e vem, por definição

(7)
$$V(v) = \frac{c}{n(v)} \quad \xrightarrow{(6)} \quad \frac{cV}{h} = c^2 \Rightarrow \boxed{v = c n(v)}$$

Olharemos um grupo de ondas como constituído por uma sobreposição de ondas planas e monocromáticas, de frequências ligeiramente diferentes compreendidas no intervalo $(\nu - \Delta\nu, \nu + \Delta\nu)$. Duas ondas de frequências diferentes $\nu + \epsilon_1$ e $\nu + \epsilon_2$ (com $|\epsilon_1| \leq \Delta\nu$ e $|\epsilon_2| \leq \Delta\nu$), que se encontram em fase no ponto x e no instante t , propagar-se-ão com velocidades diferentes $V(\nu + \epsilon_1)$ e $V(\nu + \epsilon_2)$ de tal forma que no instante ulterior $t + dt$ estarão de novo em fase no ponto $x + u dt$. Foi a esta grandeza u que chamaremos a velocidade de grupo e vamos justamente calculá-la pela condição de que o acordo de fase, suposto realizado no ponto x no instante t , continue a verificar-se no ponto $x + u dt$ no instante $t + dt$.

Dada a definição (7), a fase da onda de frequência $\nu + \epsilon_1$ é, no ponto x e instante t ,

$$\varphi_1 = 2\pi(\nu + \epsilon_1) \left[t - nx/c \right], \quad n \equiv n(\nu + \epsilon)$$

onde n é o índice de refração calculado para a frequência $\nu + \epsilon_1$. Como admitimos que ϵ_1 tenha um valor muito pequeno, podemos desenvolver esta função em série de potências de ϵ_1 e limitarmo-nos a considerar os dois primeiros termos

$$n(\nu + \epsilon_1) \approx n(\nu) + \epsilon_1 \frac{dn(\nu)}{d\nu},$$

o que leva a escrever, com n e $dn/d\nu$ calculados agora para o valor ν do argumento,

$$\varphi_1 = 2\pi(\nu + \epsilon_1) \left[t - \frac{nx}{c} - \epsilon_1 \frac{dn}{d\nu} \frac{x}{c} \right], \quad n \equiv n(\nu)$$

ou, diferenciando

$$d\varphi_1 = 2\pi(\nu + \epsilon_1) \left[dt - \frac{n dx}{c} - \epsilon_1 \frac{dn}{d\nu} \frac{dx}{c} \right].$$

De forma análoga, a variação da fase da onda de frequência $\nu + \epsilon_2$ escrever-se-á

$$d\varphi_2 = 2\pi(\nu + \epsilon_2) \left[dt - \frac{n dx}{c} - \epsilon_2 \frac{dn}{d\nu} \frac{dx}{c} \right] \quad n \equiv n(\nu)$$

os valores de n e de $dn/d\nu$ sendo igualmente calculados para a frequência ν . Como a permanência da concordância de fase corresponde a impor $d\varphi_1 = d\varphi_2$, vem

$$(\nu + \epsilon_1) \left(dt - \frac{n dx}{c} - \epsilon_1 \frac{dn}{d\nu} \frac{dx}{c} \right) = (\nu + \epsilon_2) \left(dt - \frac{n dx}{c} - \epsilon_2 \frac{dn}{d\nu} \frac{dx}{c} \right)$$

e, porque se podem desprezar os termos em ϵ_1^2 e em ϵ_2^2 , obtemos, como expressão da velocidade de grupo,

$$(8) \quad u = \frac{c}{n + \nu \frac{dn}{d\nu}} \quad \text{ou} \quad u = \frac{c}{\frac{d(n\nu)}{d\nu}}$$

A primeira destas fórmulas evidencia que, se o meio não é dispersivo, a velocidade de fase coincide com a velocidade de grupo, conclusão fisicamente intuitiva. Mas tal circunstância nunca ocorre quando se trata de ondas materiais pois, como vamos ver, para elas até o espaço livre é um meio dispersivo.

Com efeito, da equação relativista de transformação da energia

$$E = \frac{E_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

deduz-se imediatamente, por aplicação de (3), que

$$\frac{v}{c} = \sqrt{1 - \frac{v_0^2}{v^2}}$$

o que leva a escrever, tendo em conta (6) e (7),

$$(9) \quad n(v) = \sqrt{1 - \frac{v_0^2}{v^2}}$$

que é a lei de dispersão das ondas de matéria no espaço livre. A simples existência de uma tal lei implica, nomeadamente, que, no decurso do tempo, um grupo de ondas tenderá a ocupar um volume espacial cada vez maior. Mas vamos, sobretudo, utilizar (9) para calcular a velocidade de grupo definida por (8):

$$\frac{c}{u} = \frac{d(hv)}{dv} = \frac{d}{dv} \left[v \left(1 - \frac{v_0^2}{v^2} \right)^{1/2} \right] = \frac{d}{dv} \left[(v^2 - v_0^2)^{1/2} \right] = v (v^2 - v_0^2)^{-1/2} = \left(1 - \frac{v_0^2}{v^2} \right)^{-1/2} = \frac{1}{n}$$

o que implica que a velocidade de grupo das ondas broglianas no espaço livre é

$$(10) \quad u = c n(v)$$

Como, por definição, $n = c/v$, resulta que $uv = c^2$ e, comparando com (6) conclui-se que

$$(11) \quad u = v$$

Assim a velocidade do corpúsculo coincide com a velocidade de grupo do trem de ondas de matéria associado, resultado muito satisfatório para a teoria de de Broglie.

6. A relação mecânica do quantum

A constante de Planck intervem na teoria do átomo de Bohr em dois contextos diferentes. Por um lado, aparece na definição das órbitas estacionárias, através da regra de quantificação $\oint p_x ds_x = n_x h$, dita a relação mecânica do quantum. Por outro lado surge na definição da frequência das riscas espectrais, pois que se admite

que na passagem do estado estacionário de energia E_k ao de energia E_j é emitido ou absorvido um fóton de frequência $\nu = |E_k - E_j|/h$, equação que foi chamada a relação óptica do quantum

Se supusermos que a teoria de de Broglie é aplicável, ainda que só aproximadamente, a partículas que se deslocam sob a acção de campos, torna-se possível reduzir este duplo arbitrário. A definição brogliana da frequência da onda de matéria no referencial próprio do corpúsculo sob a forma $E_0 = h\nu_0$ corresponde, de certa maneira, a postular a relação óptica do quantum, mas a teoria permite então deduzir a relação mecânica do quantum.

Seja, pois, um ponto material em movimento sob a acção de um campo independente do tempo e consideremos que se lhe pode associar uma onda praticamente plana e monocromática com uma frequência e um comprimento de onda definidos pelas relações (3) e (4). A fase desta onda será da forma

$$\varphi = 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right) = \frac{2\pi}{\lambda}(Vt - x) = \frac{2\pi}{h} \int (Vt - x)$$

Se, num dado instante t , nos deslocarmos de dq ao longo da trajectória, a variação da fase terá o valor

$$d\varphi = - \frac{2\pi}{h} \int dq,$$

e teremos, para diferença entre os valores da fase tomados nesse instante em dois pontos quaisquer A e B da trajectória,

$$\varphi_B - \varphi_A = \frac{2\pi}{h} \int_B^A p dq.$$

Parece evidentemente necessário que, em qualquer instante, a onda de matéria tenha um valor univocamente determinado em qualquer ponto do espaço, o que equivale a dizer que a respectiva fase deve estar definida a menos de $2n\pi$, onde n é um número inteiro. Em consequência, se considerarmos uma trajectória fechada e os pontos A e B coincidentes, devemos ter

$$\varphi_A - \varphi_B = 2n\pi \quad (\text{com } n \text{ inteiro})$$

o que arrasta a relação mecânica do quantum postulada por Bohr

$$\oint p dq = nh$$

Um caso particular, interessante pela sua simplicidade, é o de um movimento com trajetória circular percorrida com velocidade angular constante; então a relação precedente escreve-se

$$2\pi r = n\lambda$$

e traduz que o comprimento da trajetória fechada deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Encontramos uma relação com analogias formais com a condição que define, classicamente, os comprimentos de onda possíveis das oscilações estacionárias de uma corda vibrante.

Ainda que este raciocínio só seja aproximadamente válido, e apenas para valores elevados do número quântico n , ele sugere que o programa de de Broglie, explicar as propriedades dos átomos pelo comportamento das ondas de matéria, era promissor. Mas a teoria sofria de uma grave deficiência que limitava fortemente a sua capacidade explicativa: a ignorância da forma da equação capaz de definir, no caso geral, as próprias ondas de matéria. Por isso, em vez de prosseguir o estudo da teoria de de Broglie e mostrar, por exemplo, como ela permitia relacionar estreitamente o princípio de Maupertuis da Mecânica clássica (princípio da menor ação) com o princípio de Fermat da Óptica clássica (princípio do tempo mínimo) vamos abordar diretamente a análise de uma outra analogia entre a Mecânica e a Óptica — a das relações formais entre a equação do eikonal e a equação de Hamilton-Jacobi. Foi por esta via que Schrödinger descobriu a equação de propagação das ondas de matéria. Mas, antes de mais, recordaremos como se introduz em Óptica clássica a equação do eikonal.

7. A equação do eikonal

A equação clássica de propagação das ondas escreve-se

$$(12) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad \text{ou} \quad \nabla^2 \psi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

onde v é a velocidade de fase, e o operador ∇ (del ou nabla) se define sob a forma

$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$. Em geral, o meio de propagação deve ser considerado não só como dispersivo mas também como não homogêneo, o que leva a olhar V como função da frequência e das coordenadas, $V = V(x, y, z, \nu)$; nestas condições, caracteriza-se o meio por um índice de refração $n = n(x, y, z, \nu)$, e V exprime-se comodamente em função de n e da velocidade de fase V_0 num meio de referência homogêneo e não dispersivo — por exemplo o vácuo, no caso das ondas electromagnéticas, sendo então $V_0 = c$:

$$V(x, y, z, \nu) = \frac{V_0}{n(x, y, z, \nu)}$$

Consideremos uma solução monocromática de frequência ν da equação das ondas

$$(13) \quad \psi(x, y, z, t) = u(x, y, z) e^{-2\pi i \nu t}$$

e (12) escrever-se-á sob a forma mais simples

$$(14) \quad \nabla^2 u + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} u = 0$$

onde $\lambda(x, y, z)$ é o comprimento de onda local definido sob a forma

$$(15) \quad \lambda(x, y, z, \nu) = \frac{V(x, y, z, \nu)}{\nu} = \frac{V_0}{\nu n(x, y, z, \nu)} \quad (\nu \text{ fixo})$$

Rigorosamente, o estudo da propagação das ondas monocromáticas faz-se pela determinação das soluções de (14) que satisfazem as condições iniciais e as condições aos limites caracterizando o problema físico considerado. Mas, em determinadas condições, é possível simplificar muito o problema e obter, todavia, uma solução excelente graças à chamada aproximação da óptica geométrica.

Assim, quando o meio de propagação é homogêneo, uma solução rigorosa é a onda plana monocromática $a e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$

$$\psi(x, y, z, t) = a e^{\frac{2\pi i (\alpha x + \beta y + \gamma z - \nu t)}{\lambda}} \quad \text{ou} \quad u(x, y, z) = a e^{\frac{2\pi i (\alpha x + \beta y + \gamma z)}{\lambda}}$$

onde α, β, γ são os cosenos directores da direcção de propagação da onda plana (e, portanto, $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$) e a amplitude a é constante.

No caso geral, em que $n = n(x, y, z, \nu)$, a onda plana monocromática já não satisfaz a equação de propagação. Escrevendo a solução $\psi(x, y, z, t)$ sob a forma, (que é geral quando consideramos apenas ondas monocromáticas)

$$\psi(x, y, z, t) = a(x, y, z) e^{2\pi i [\varphi_1(x, y, z) - \nu t]}$$

verifica-se imediatamente a partir de (12) que a amplitude a e a fase φ_1 são determinadas pelo sistema diferencial

$$(14') \quad \begin{cases} \frac{\nabla^2 a}{a} + 4\pi^2 \left[\frac{1}{\lambda^2} - \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial y} \right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \right)^2 \right] = 0 & \Leftrightarrow \frac{1}{4\pi^2} \frac{\nabla^2 a}{a} + \frac{1}{\lambda^2} - (\nabla \varphi_1)^2 = 0 \\ \nabla^2 \varphi_1 + \frac{2}{a} \left[\frac{\partial a}{\partial x} \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial y} \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} + \frac{\partial a}{\partial z} \frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \right] = 0 & \Leftrightarrow \nabla(a^2 \nabla \varphi_1) = 0 \end{cases}$$

Tínhamos constatado que, quando o índice de refração é constante, a amplitude pode ser tomada como uma constante; quando o índice de refração variar lentamente com a posição, o mesmo acontecerá à amplitude. Ora, segundo (15), quem diz variações lenta do índice de refração diz variações lenta do comprimento de onda local e, quando a variação do índice de refração for tal que se verifique a condição

$$(16) \quad \frac{\nabla^2 a}{a} \ll \frac{1}{\lambda^2}$$

a primeira das equações (14') exprimir-se-á praticamente sob a forma

$$(17) \quad \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \right)^2 = \frac{1}{\lambda^2} \quad \text{ou} \quad (\nabla \varphi_1)^2 = \frac{1}{\lambda^2}$$

que é chamada a equação do eikonal.

Sempre que a condição (16) é satisfeita pode-se determinar a fase da onda sem preocupações quanto às variações mais lentas da amplitude, a qual será calculada ulteriormente pela segunda das equações (14'). Dizemos, então, que é válida a aproximação da Óptica geométrica cuja equação fundamental é, evidentemente, a do eikonal. A Óptica geométrica aparece, pois, como uma aproximação da Óptica ondulatória, válida sempre que não se verificarem variações bruscas da amplitude à escala do comprimento de onda. Por exemplo, essa aproximação não será aplicável nos limites das sombras ou na vizinhança dos focos.

8. A equação de Schrödinger

As leis clássicas do movimento de um ponto material podem traduzir-se pelo teorema de Hamilton-Jacobi, o movimento sendo então determinado pelo conhecimento

da função principal de Hamilton S , que é um integral completo da equação diferencial

$$(18) \quad \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right] + U(x, y, z, t) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0$$

Se o potencial é independente do tempo, pode-se escrever, mais simplesmente, $S(x, y, z, t) = S_1(x, y, z) - Et$, sendo a função característica de Hamilton S_1 determinada pela equação

$$(19) \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial z} \right)^2 = 2m(E - U) \quad \text{ou} \quad (\nabla S_1)^2 = 2m(E - U)$$

A analogia formal entre esta equação e a equação do eikonal fora já assinalada pelo próprio Hamilton, há mais de um século, mas só a teoria quântica permitiu compreender o seu significado físico profundo. De facto, foi a partir dessa analogia que Schrödinger determinou a equação de propagação das ondas de matéria.

Começemos por comparar as duas situações mais simples, a de o movimento de uma partícula na ausência de campo ($U=0$) com a propagação da onda no meio de referência ($n=1$). Então um integral completo de (19) escreve-se

$$S_1 = \sqrt{2mE} (\alpha x + \beta y + \gamma z) \quad (E = mv^2/2 = \text{const.})$$

e um integral completo de (17) será, como sabemos

$$\varphi_1 = (\alpha x + \beta y + \gamma z) / \lambda \quad (\lambda \text{ constante})$$

e, portanto, as funções S e φ correspondentes serão

$$S = S_1 - Et = mv(\alpha x + \beta y + \gamma z) - Et$$

$$\varphi = \varphi_1 - \nu t = (\alpha x + \beta y + \gamma z) / \lambda - \nu t$$

Para proceder à comparação entre as duas funções, introduzimos a relação fundamental de Planck-Einstein-De Broglie $E = h\nu$, a qual só será satisfeita pondo

$$(20) \quad S = h\varphi ;$$

então, igualando os coeficientes de t dos dois segundos membros, vem realmente $E = h\nu$, como igualando os coeficientes de x, y e z se obtém

$$m\vec{v} = h\vec{k}$$

que é a relação de De Broglie à aproximação não relativista.

Este resultado não tão satisfatório que vamos admitir que a relação (20) permaneça válida no caso mais geral em que o potencial já não é nulo e o índice de refração

Se λ não é constante. Então, para determinar a fase da onda monocromática $\varphi = \varphi(x, y, z) - \nu t$ temos a equação

$$(7) \quad (\nabla \varphi)^2 = 1/\lambda^2(x, y, z)$$

e, para determinar a função principal de Hamilton do corpúsculo com energia constante $S = S_1(x, y, z) - Et$, a equação

$$(19) \quad (\nabla S_1)^2 = 2m[E - U(x, y, z)].$$

A relação (20) continua a implicar $E = h\nu$ mas, por outro lado, conduz agora a escrever

$$(21) \quad \lambda(x, y, z) = \frac{h}{\sqrt{2m[E - U(x, y, z)]}}$$

que é uma definição do comprimento de onda local em função do potencial. Introduzindo a (21) em (19) vem

$$(22) \quad \nabla^2 u + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - U(x, y, z)] u = 0$$

equação que poderá servir para determinar as ondas broglianas monocromáticas, quer dizer, da forma

$$(23) \quad \psi(x, y, z, t) = u(x, y, z) e^{-\frac{2\pi i E t}{h}}$$

Para nos libertarmos da restrição de monocromaticidade, é necessário generalizar a equação (22). Nesse sentido observa-se que a derivada $\partial\psi/\partial t$ de (23) é

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{2\pi i}{h} E \psi \quad \text{ou} \quad E\psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial\psi}{\partial t}$$

Orá, dada a expressão (23), verifica-se que $\psi(x, y, z, t)$ satisfaz também (22) no caso monocromático e, introduzindo a relação precedente, obtém-se a equação mais geral

$$(24) \quad \nabla^2 \psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U(x, y, z, t) \psi = -\frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial\psi}{\partial t}$$

que é a expressão não relativista da equação de propagação das ondas de matéria, a célebre equação de Schrödinger. Verifica-se que (24) se reduz a (22) quando consideramos soluções monocromáticas (isto é, particulares de energia bem definida), o que pressupõe potenciais independentes do tempo. Mas (24) admite soluções mais gerais que (23), da forma,

$$\psi(x, y, z, t) = a(x, y, z, t) e^{\frac{2\pi i}{h} \varphi(x, y, z, t)}$$

onde as funções reais a e φ são designadas, respectivamente, como a amplitude e a

fase da onda. Além, introduzindo a constante $\hbar = h/2\pi$, a equação de Schrödinger adquire a expressão mais fácil de reter

$$(24) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(x, y, z, t) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

É óbvio que o raciocínio que conduziu Schrödinger à equação de propagação das ondas de matéria não constitui uma demonstração de essa equação, a qual só se justifica pela verificação experimental das suas consequências. Resumidamente, pode dizer-se que, dada a analogia entre a Óptica geométrica e a Mecânica clássica, e tendo em conta que a Óptica ondulatória constitui uma generalização da Óptica geométrica, Schrödinger procurou generalizar de forma paralela a Mecânica clássica esperando obter assim uma Mecânica ondulatória.

Portanto, a Mecânica clássica deve aparecer como uma simples aproximação da Mecânica ondulatória, válida em circunstâncias correspondentes àquelas em que a Óptica geométrica é uma aproximação correcta da Óptica ondulatória. Mas, neste novo quadro, é o potencial que vai assumir o papel do índice de refração óptico e pode inferir-se que a Mecânica ondulatória conduzirá a resultados diferentes da Mecânica clássica sempre que a variação do potencial for suficientemente rápida, por exemplo no interior do edifício atómico e molecular.

De facto, logo após a descoberta da sua equação, Schrödinger calculou as energias possíveis de certos micro-sistemas fundamentais, nomeadamente o oscilador harmónico e o átomo de hidrogénio, e verificou que, em oposição à Física clássica, o resultado obtido coincidem com os valores experimentais. Teremos ocasião de retomar esses cálculos que foram determinantes para a aceitação da nova equação mas, anteriormente, devemos discutir como foi possível construir uma Mecânica a partir da equação de Schrödinger. Trata-se de saber de que forma são possíveis os valores das grandezas mecânicas (posição, quantidade de movimento, energia, etc.) a partir de um conhecimento da função Ψ . E, para abordar esse estudo, devemos introduzir desde já um certo número de conceitos matemáticos indispensáveis.

2. Operadores e espaços de funções

2.1 Operadores lineares

2.2 Funções de operadores

2.3 Operadores adjuntos hermiticos e unitários

2.4. Espaço vetorial de funções

2.5. Série e integral de Fourier

2.6. Ortogonalização. δ delta de Dirac

2.7. Espectro de operadores. Caso dos operadores hermiticos

~~2.8. Operadores~~

1. Operadores lineares

Sejam \mathcal{B} e \mathcal{T} dois conjuntos de funções e A uma aplicação de \mathcal{B} sobre \mathcal{T} , que dizemos uma correspondência que a todo o elemento de \mathcal{B} faz corresponder um elemento de \mathcal{T} , de forma a obter assim todos os elementos de \mathcal{T} . Esta aplicação é dita um operador ou, mais precisamente, um operador funcional, do qual \mathcal{B} é o campo de existência e \mathcal{T} o campo de valores.

Um exemplo é o operador $D \equiv \frac{d}{dx}$, que se pode considerar definido se lhe atribuirmos como campo de existência o conjunto das funções deriváveis

$$\phi(x) = D \psi(x) = \frac{d\psi(x)}{dx}$$

Um outro exemplo é o do operador R , a que chamaremos o operador de paridade ou de reflexões, tal que

$$\phi(x) = R \psi(x) = \psi(-x)$$

Se tomarmos como campo de existência de R o conjunto das funções pares, R coincide com o operador identidade (designado por I) que, por definição, é tal que

$$\phi(x) = I \psi(x) = \psi(x)$$

mas se o ~~conjunto~~ campo de existência atribuído ao operador for o conjunto das funções ímpares, então $R = -I$. Verifica-se, assim, a importância do campo de existência considerado na própria definição do operador. No que se segue suporemos que o campo de existência dos operadores considerados se encontra sempre definido (pelo menos de forma implícita) e quando, por abuso de linguagem, falarmos de aplicar um operador a uma função "qualquer" deve entender-se que se trata de um elemento do conjunto de funções que constitui o campo de existência desse operador.

Um operador é linear se, sendo dadas duas quaisquer funções de \mathcal{B} e uma constante c (real ou complexa, consoante o caso) se verificam as relações

$$(1) \quad A(\psi_1 + \psi_2) = A\psi_1 + A\psi_2 \quad ; \quad A(c\psi_1) = c A\psi_1$$

O operador D e R , definidos acima, são exemplos de operadores lineares mas já esse

não é o caso do operador B tal que $B\psi = \psi^2$, pois que $B(\psi_1 + \psi_2) \neq B\psi_1 + B\psi_2$. Em Mecânica quântica elementar só se utilizam operadores lineares, mas a um nível mais avançado da teoria consideram-se igualmente operadores antilineares, que são tais que $A(\psi_1 + \psi_2) = A\psi_1 + A\psi_2$ e $A(c\psi) = c^* A\psi$, (onde c^* é o complexo conjugado de c).

A soma de dois operadores lineares A e B (para simplificar suponhamos que A e B têm o mesmo campo de existência) é um operador S que, por definição, é tal que

$$S\psi = (A+B)\psi = A\psi + B\psi \quad (\psi \text{ "qualquer"})$$

Verifica-se imediatamente que S é ainda um operador linear e que a soma é comutativa, $A+B = B+A$, e associativa, $A+(B+C) = (A+B)+C$.

Quanto à diferença entre os operadores lineares A e B (por esta ordem) é o operador linear D tal que

$$D\psi = (A-B)\psi = A\psi - B\psi \quad (\psi \text{ "qualquer"})$$

ou, se se preferir,

$$A\psi = B\psi + D\psi = (B+D)\psi$$

Se acontece que $A=B$ (o que significa que, para "qualquer" ψ , $A\psi = B\psi$) então D coincide com um operador muito importante o operador zero, tal que

$$0\psi = 0 \quad (\psi \text{ "qualquer"})$$

É óbvio que o operador zero, assim definido, também é linear.

Diremos agora que o operador P é o produto dos operadores lineares A e B (por esta ordem) se à função ψ , P faz corresponder a função $A[B(\psi)]$

$$P\psi = A[B(\psi)] \quad (\psi \text{ "qualquer"})$$

Assinale-se que o operador P só está definido no conjunto de funções que é a intersecção dos campos de existência de A com o campo de valores de B . Demonstra-se imediatamente que a linearidade de A e de B arrasta a linearidade de P :

$$P(\psi_1 + \psi_2) = A[B(\psi_1 + \psi_2)] = A[B\psi_1 + B\psi_2] = AB\psi_1 + AB\psi_2 = P\psi_1 + P\psi_2$$

$$P(c\psi) = A[B(c\psi)] = A[c(B\psi)] = c A[B(\psi)] = c P\psi$$

Verifica-se que o produto de operadores lineares é associativo e é distributivo à direita e à esquerda em relação à soma

$$A(BC) = (AB)C \quad A(B+C) = AB+AC \quad (A+B)C = AC+AB$$

mas, em geral, o produto de operadores não é comutativo

$$(2) \quad AB \neq BA.$$

Basta demonstrá-lo para um caso particular; tomemos por exemplo os operadores $A = \frac{d}{dx}$ e $B = x$, definidos como tendo como campo de existência o conjunto das funções deriváveis.

$$AB\psi = A[B\psi] = \frac{d}{dx}[x\psi] = x\frac{d\psi}{dx} + \psi \quad ; \quad BA\psi = B[A\psi] = x \cdot \left[\frac{d\psi}{dx}\right] = x\frac{d\psi}{dx}$$

e vem, neste caso

$$(AB - BA)\psi = x\frac{d\psi}{dx} + \psi - \frac{d\psi}{dx} = \psi \quad \text{ou, simbolicamente, } AB - BA = I$$

Em termos gerais, escreve-se para dois quaisquer operadores lineares A e B

$$(3) \quad AB - BA = [A, B] \quad AB + BA = \{A, B\}$$

e os operadores $[A, B]$ e $\{A, B\}$ são chamados respectivamente o comutador e o anticomutador de A e B ; observe-se que não há acordo quanto a esta notação e que se escreve, por exemplo, $[A, B]_-$ em vez de $[A, B]$ e $[A, B]_+$ em vez de $\{A, B\}$. Mas diz-se sempre que os operadores comutam quando o comutador é nulo e que eles anticomutam quando o anticomutador é nulo. Por exemplo, o operador x anticomuta com o operador de reflexão definido acima.

É claro que

$$[A, B] = -[B, A] \quad \{A, B\} = \{B, A\}$$

e convém ter presentes as seguintes propriedades dos comutadores, cuja demonstração é imediata

$$[A, B+C] = [A, B] + [A, C]; \quad [A+B, C] = [A, C] + [B, C]; \quad [A, BC] = [A, B]C + B[A, C]; \quad [AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

Para poder definir o coiciente de dois operadores, começamos por introduzir o conceito de operador inverso. Para isso, relembramos que um operador foi definido com uma aplicação de \mathcal{B} sobre \mathcal{T} , quer dizer, uma correspondência que permite obter a partir dos elementos de \mathcal{B} todos os elementos de \mathcal{T} ; se acontecer que a aplicação for bijetiva e, portanto, fizer corresponder cada elemento de \mathcal{T} a ~~um~~ um só elemento de \mathcal{B} , então o operador correspondente é

chamado regular ou ainda não-singular.

Se o operador linear A é regular e faz corresponder à função ψ de \mathcal{L} a função ϕ de \mathcal{T} , isto é

$$\phi = A\psi \quad (\psi \text{ "qualquer"})$$

então existe certamente um operador — dito o operador inverso de A e simbolizado por A^{-1} — que faz corresponder a essa função ϕ de \mathcal{T} a ψ de \mathcal{L} considerada

$$\psi = A^{-1}\phi$$

e resulta da definição que

$$(4) \quad AA^{-1} = A^{-1}A = \mathbf{I} = 1.$$

[Atenção: A fórmula só tem a bela simplicidade que aparenta ~~se~~ os conjuntos \mathcal{L} e \mathcal{T} coincidem!]. Mais geralmente, o produto $ABC\dots$ de operadores regulares é regular e, em consequência admite um inverso $(ABC\dots)^{-1}$ univocamente definido e tal que

$$(5) \quad (ABC\dots)(ABC\dots)^{-1} = (ABC\dots)^{-1}(ABC\dots) = \mathbf{I}$$

Na $ABC\dots C^{-1}B^{-1}A^{-1} = \mathbf{I}$ e ~~anunciada~~ daí resulta a importante regra

$$(ABC\dots)^{-1} = \dots C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

O quociente de um operador A por um operador B (por esta ordem) só tem sentido quando o operador B é regular e, nesse caso $\frac{A}{B}$ será, por definição AB^{-1} .

2. Funções de operadores

Continuando algebricamente dois ou mais operadores podemos introduzir novos operadores como funções dos primeiros; por exemplo $D = AB^2 + C$ é um operador função dos operadores A , B e C , o que se pode exprimir escrevendo $D = f(A, B, C)$. Mais geralmente, sabemos definir novos operadores sob a forma de um quociente de dois polinômios operatoriais, na hipótese de que o operador que figura em denominador é regular. Como o inverso de um operador (regular) linear é um operador linear tais funções racionais de operadores lineares serão ainda operadores lineares.

Podemos todavia ir mais longe, e considerar até funções transcendentais de operadores lineares graças à convenção seguinte: uma função transcendente de um operador é formal

mente definida pela mesma série de potências que corresponde habitualmente à função.

Por exemplo,

$$\sin A = A - \frac{A^3}{3!} + \frac{A^5}{5!} - \frac{A^7}{7!} + \dots \quad e^A = 1 + \frac{A}{1!} + \frac{A^2}{2!} + \frac{A^3}{3!} + \dots$$

~~Verifica-se~~ Verifica-se imediatamente que os operadores assim definidos a partir de operadores lineares ainda são operadores lineares.

Esta possibilidade de introduzir funções transcendentais de operadores é de maior interesse em Mecânica quântica, ainda que convenga assinalar que tais funções de operadores nem sempre estão definidas sem ambiguidade e que devem ser manipuladas com cuidado, nomeadamente quando nelas figuram operadores que não comutam. Assim, considerando um caso preciso, se aplicarmos indiscriminadamente a regra usual, válida para o produto de exponenciais de função, a exponenciais de operadores vem

$$e^A e^B = e^{A+B} = e^{B+A} = e^B e^A$$

relação que só é válida se A e B comutam. No caso geral temos, de facto, a fórmula muito mais complicada

$$e^A e^B = e^{(A+B + \frac{1}{2!} [A,B] + \frac{1}{3!} [A, [A,B]] + \dots)}$$

que só se reduz à precedente quando $[A,B]=0$

3. Operadores adjuntos, hermiticos e unitarios

$$A|\psi\rangle = |\chi\rangle \Rightarrow \langle \psi | A^\dagger = \langle \chi |$$

Consideremos um operador funcional linear A , e suponhamos que o seu campo de existência coincide com o seu campo de valores. Por definição, diremos que A^\dagger é o operador adjunto de A se, para quaisquer duas funções ψ e ϕ de \mathcal{B} , se verificarem a relação

(6)

$$\int_{\Delta} \psi^*(q) A \phi(q) dq = \int_{\Delta} \phi(q) A^\dagger \psi^*(q) dq$$

$$\text{ou } \int \psi A^* \phi^* = \int \phi^* A^\dagger \psi \Leftrightarrow (\int \psi^* A \phi)^* = \int \phi^* A^\dagger \psi \Leftrightarrow \langle \psi | A | \phi \rangle^* = \langle \phi | A^\dagger | \psi \rangle$$

onde Δ é o domínio de definição das funções de \mathcal{B} e os integrais são calculados em relação a todas as variáveis de que dependem essas funções (simbolizamos a totalidade dessas variáveis pela letra q). Deixaremos de lado a discussão das condições de exis-

A^* é o complexo conjugado de A

tência dos operadores adjuntos tal como a demonstração de que, quando o operador adjunto existe, é único. Mas resulta imediatamente de própria definição que, se A^+ é o adjunto de A , então A é o adjunto de A^+ e, portanto $(A^+)^+ = A$: podemos dizer simplesmente que A e A^+ são adjuntos. Por exemplo, se $A = \frac{d}{dx}$ e \mathcal{C} é o conjunto das funções diferenciáveis de x que se anulam nos limites do intervalo (a, b) vem

$$\int_a^b \psi^*(x) A^+ \phi(x) dx = \int_a^b \psi^*(x) \frac{d\phi(x)}{dx} dx = \int_a^b \frac{d}{dx} [\psi^*(x) \phi(x)] dx - \int_a^b \phi(x) \frac{d\psi^*}{dx} dx = - \int_a^b \phi(x) \frac{d\psi^*}{dx} dx$$

e, em consequência, $A^+ = -\frac{d}{dx} = -A$; segue-se que $(A^+)^+ = -(A^+) = A$, como sabíamos.

Uma classe de operadores que a Mecânica quântica utiliza constantemente é a dos operadores que coincidem com o seu adjunto $A = A^+$, quer dizer que são tais que, para quaisquer duas funções de \mathcal{C} ,

$$(7) \quad \int_a^b \psi^*(q) A^+ \phi(q) dq = \int_a^b \phi(q) A \psi^*(q) dq.$$

Um operador desta classe é dito um operador hermitico ou auto-adjunto e goza, como veremos, de propriedades notáveis.

São também importantes para o formalismo quântico (ainda que menos utilizados a nível elementar) os operadores unitários, definidos pela propriedade

$$(8) \quad \int_a^b \psi^*(q) A^+ \phi(q) dq = \int_a^b \phi(q) A^{-1} \psi^*(q) dq$$

o que equivale a dizer que um operador (linear, regular) é unitário quando o seu adjunto coincide com o seu inverso. Teremos ocasião de demonstrar a propriedade fundamental dos operadores unitários que justifica a sua definição.

4. Espaço vectorial de funções

Antes de abordar a teoria espectral dos operadores introduziremos o espaço vectorial de funções, de forma a definir certos conceitos e adquirir uma terminologia que nos será indispensáveis. Para isso vamos considerar um certo conjunto \mathcal{C} de funções ou, mais precisamente, o conjunto das funções uniformes e contínuas de \mathcal{C}

tidas num certo domínio Δ ; tomamos este conjunto por puras razões de simplicidade, mas a teoria que se segue vale para classes de funções muito mais gerais — por exemplo para o conjunto das funções ditas "geralmente contínuas", que apresentem em Δ um número finito de discontinuidades de primeira espécie.

Suponha-se, então, que o conjunto b é dotado com as duas leis de composição seguintes:

- a) a função $\psi(q)$ de b e ao número real ou complexo c fazemos corresponder a função $c\psi(q)$ ("produto por um escalar");
- b) as funções $\psi_1(q)$ e $\psi_2(q)$ de b fazemos corresponder a função $\psi_1(q) + \psi_2(q)$ ("soma" de duas funções").

Verifica-se que estas leis de composição satisfazem aos axiomas de definição dos espaços vectoriais e, portanto, construímos desta forma um espaço vectorial de funções. Neste espaço vectorial são as próprias funções de b que são olhadas como vectores e podemos falar, indiferentemente, da função ψ ou do vector ψ .

Vê-se facilmente que tais espaços vectoriais contêm um número arbitrariamente grande de vectores (ou funções!) linearmente independentes e, em consequência, diremos que se trata de espaços vectoriais de dimensão infinita. Para lhes atribuir uma métrica introduziremos o conceito de produto escalar.

Na definição, dadas duas funções ψ e ϕ de b , chama-se produto escalar de dois vectores ao escalar

(9)

$$(\psi, \phi) = \int_{\Delta} \psi^*(q) \phi(q) dq$$

$$\langle \psi | \phi \rangle$$

$$\langle \psi | \phi \rangle^* = \langle \phi | \psi \rangle$$

Observa-se que, sempre que b é definido como um conjunto de funções complexas, (como acontece em Mecânica quântica) o produto escalar será geralmente um número complexo e, aliás;

$$(\psi, \phi) = (\phi, \psi)^*$$

Na notação bracket as funções nunca levam $*$. Passam do ket a bra:

$$|\phi\rangle^* = \langle \phi|$$

E os operadores também não; passam ao seu adjunto: $\langle \chi | A | \psi \rangle^* = \langle \psi | A^\dagger | \chi \rangle$

Quando o produto escalar de duas funções é nulo, as funções são ditas ortogonais; um sistema de funções que são ortogonais duas a duas (portanto, cada função é ortogonal a todas as outras do sistema) é um sistema ortogonal.

O produto escalar de uma função por si própria é chamado a norma da função e, por vezes, simbolizado por $N(\psi)$: $\langle \psi | \psi \rangle$

$$(10) \quad N(\psi) = (\psi, \psi) = \int_{\Delta} \psi^*(q) \psi(q) dq$$

Por definição, a norma é sempre um número real e quando esse número é igual a 1 a função diz-se normada (ou normada à unidade); se a norma é nula, e se se trata de uma função contínua, então a função é necessariamente nula.

Quando um sistema de funções ortogonais é composto de funções normadas, fala-se de um sistema ortonormalizado. Vamos demonstrar que qualquer sistema de funções linearmente independentes $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ pode servir para definir um sistema ortonormalizado, nomeadamente graças ao seguinte processo de ortonormalização de Schmidt. Escolhemos arbitrariamente uma função para o sistema ortonormalizado, por exemplo,

$$\phi_1 = \psi_1$$

Uma segunda função ϕ_2 do sistema ortonormalizado será então definida sob a forma geral

$$\phi_2 = a'_2 \phi_1 + \psi_2$$

(onde escrevermos ψ_2 podíamos ter introduzido qualquer outra função ψ_k com $k \neq 1$) e a constante a'_2 vai ser escolhida de maneira a assegurar que $(\phi_2, \phi_2) = 0$. Virá

$$0 = a'_2 (\phi_2, \phi_1) + (\phi_1, \psi_2) \quad \text{isto é} \quad a'_2 = -\frac{(\phi_1, \psi_2)}{N(\phi_1)}$$

e, por consequência, teremos uma função ϕ_2 ortogonal a ϕ_1 se definirmos

$$\phi_2 = \psi_2 - \frac{(\phi_1, \psi_2)}{N(\phi_1)} \phi_1$$

Uma terceira função ϕ_3 será então definida sob a forma geral

$$\phi_3 = a'_3 \phi_1 + a''_3 \phi_2 + \psi_3$$

e as duas constantes a'_3 e a''_3 serão escolhidas de forma a assegurar que são respeitadas as duas condições $(\phi_1, \phi_3) = 0$ e $(\phi_2, \phi_3) = 0$. Pois que já sabemos que $(\phi_1, \phi_2) = 0$ multiplicamos a equação precedente escalarmente por ϕ_1 e, para que $(\phi_1, \phi_3) = 0$ virá

$$0 = a'_3 (\phi_1, \phi_1) + (\phi_1, \psi_3) \quad \text{quer dizer} \quad a'_3 = -\frac{(\phi_1, \psi_3)}{N(\phi_1)}$$

De forma análoga, multiplicando escalarmente por ϕ_2 e impondo que $(\phi_2, \phi_3) = 0$ teremos

$$0 = a_3^2 (\phi_2, \phi_2) + (\phi_2, \psi_3) \quad \text{isto é} \quad a_3^2 = -\frac{(\psi_2, \psi_3)}{N(\phi_2)}$$

e é-se conduzido a definir ϕ_3 sob a forma

$$\phi_3 = \psi_3 - \frac{(\phi_1, \psi_3)}{N(\phi_1)} \phi_1 - \frac{(\phi_2, \psi_3)}{N(\phi_2)} \phi_2 \quad \text{ou} \quad \phi_3 = \psi_3 - \sum_{j=1}^2 \frac{(\phi_j, \psi_3)}{N(\phi_j)} \phi_j$$

Uma função ϕ_4 seria então definida em termos de ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 e ψ_4 e de três constantes a_4^1, a_4^2 e a_4^3 , as quais seriam fixadas pelas três condições $(\phi_1, \phi_4) = (\phi_2, \phi_4) = (\phi_3, \phi_4) = 0$. O processo pode prosseguir indefinidamente e conduz-nos a definir uma função ϕ_k

$$\phi_k = \psi_k - \sum_{j=1}^{k-1} \frac{(\phi_j, \psi_k)}{N(\phi_j)} \phi_j$$

Um tal sistema de funções é construído de maneira a ser ortogonal e para o transformar num sistema ortonormal basta normalizar separadamente cada uma das funções ϕ_k multiplicando-a por uma constante adequada; teremos assim um sistema ortonormal de funções ξ_1, ξ_2, \dots se definirmos tais funções ξ_k sob a forma

$$\xi_k = \left[\frac{\phi_k}{N(\phi_k)} \right]^{1/2}$$

Deste modo, obtém-se um sistema ortonormal de funções a partir de qualquer sistema de funções linearmente independentes (há, de facto, uma infinidade de tais sistemas ortonormais) e, por isso, consideraremos doravante qualquer sistema de funções linearmente independentes como previamente ortonormal.

O problema delicado da teoria dos espaços vectoriais de funções é o da caracterização das bases desses espaços, quer dizer, a identificação dos sistemas de funções linearmente independentes, tais que qualquer função desse espaço se possa definir como uma combinação linear das funções do sistema. No caso elementar dos espaços vectoriais de dimensão finita \mathbb{K} , qualquer sistema de \mathbb{K} vectores linearmente independentes constitui uma base. Mas já assim não é no caso dos espaços vectoriais de funções e um sistema de um número infinito de funções linearmente independentes não constitui, em geral, uma base ou, como também se diz, um sistema completo.

Um exemplo pode auxiliar a compreender a situação. Um resultado célebre da Análise (teorema de Weierstrass) afirma que qualquer função contínua de x , definida num intervalo finito e fechado pode ser expressa nesse intervalo por uma série de potências de x .

Nesta linguagem, diremos que as potências de x constituem um sistema completo, isto é, se considerarmos apenas as potências de x de expoente par, teremos ainda um sistema de um número infinito de funções linearmente independentes, mas já não será um sistema completo desse espaço: qualquer combinação linear de potências de expoente par é uma função par e, por exemplo, uma função ímpar não poderá representar-se por tais combinações lineares.

Este sistema completo definido pela sucessão das potências de x tem grande interesse, quer por si mesmo, quer porque permite definir diversos sistemas ortonormados de polinômios (polinômios de Hermite, de Laguerre, etc.), muito utilizados em Mecânica quântica. Teremos ocasiões de os encontrar mais, desde já, travaremos conhecimento com outro tipo de sistema completo de funções através da teoria de Fourier.

5. Série e integral de Fourier

Seja $F(x)$ uma função definida no intervalo $(l_0, l_0 + 2l)$ que aí satisfaz determinadas condições de regularidade. O primeiro teorema fundamental de Fourier diz-nos que no interior do intervalo a função pode ser representada pela série trigonométrica

$$(11) \quad F(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{n\pi x}{l} + b_n \sin \frac{n\pi x}{l} \right)$$

onde $a_0, a_1, a_2, \dots, b_1, b_2, \dots$ são constantes que vamos aprender a determinar. Deixaremos de lado a discussão das condições necessárias e suficientes para que o teorema seja aplicável, e diremos apenas que, para as funções utilizáveis em Mecânica quântica (que, como veremos, são tais que a função e a sua primeira derivada são finitas uniformes e contínuas) o teorema é seguramente válido.

Quanto à determinação das constantes, apóia-se no conhecimento dos integrais definidos

$$\int_{l_0}^{l_0+2l} \cos \frac{n\pi x}{l} dx = 0; \quad \int_{l_0}^{l_0+2l} \sin \frac{n\pi x}{l} dx = 0; \quad \int_{l_0}^{l_0+2l} \cos \frac{n\pi x}{l} \sin \frac{m\pi x}{l} dx = 0; \quad \int_{l_0}^{l_0+2l} \cos \frac{n\pi x}{l} \cos \frac{m\pi x}{l} dx = \int_{l_0}^{l_0+2l} \sin \frac{n\pi x}{l} \sin \frac{m\pi x}{l} dx = \int_{l_0}^{l_0+2l} F(x) dx = F_{nkl}$$

Assim, se integramos (11) entre l_0 e $l_0 + 2l$ vem

$$\int_{l_0}^{l_0+2l} F(x) dx = \frac{a_0}{2} \int_{l_0}^{l_0+2l} dx = a_0 l$$

o que permite exprimir ~~o~~ a_0 em termos da função $F(x)$ considerada

$$(12) \quad a_0 = \frac{1}{l} \int_{l_0}^{l_0+2l} F(x) dx$$

Multipliquemos agora (11) por $\cos \frac{\pi k x}{l}$ e integremos entre l_0 e $l_0 + 2l$:

$$\int_{l_0}^{l_0+2l} F(x) \cos \frac{\pi k x}{l} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \int_{l_0}^{l_0+2l} \cos \frac{\pi k x}{l} \cos \frac{\pi n x}{l} dx + b_n \int_{l_0}^{l_0+2l} \cos \frac{\pi k x}{l} \sin \frac{\pi n x}{l} dx \right) = \sum_n a_n \delta_{kn} l = a_k l$$

e, portanto

$$(13) \quad a_k = \frac{1}{l} \int_{l_0}^{l_0+2l} F(x) \cos \frac{\pi k x}{l} dx \quad (k=1, 2, \dots)$$

De forma semelhante, multiplicando por $\sin \frac{\pi k x}{l}$ e integrando, vem

$$\int_{l_0}^{l_0+2l} F(x) \sin \frac{\pi k x}{l} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \int_{l_0}^{l_0+2l} \sin \frac{\pi k x}{l} \cos \frac{\pi n x}{l} dx + b_n \int_{l_0}^{l_0+2l} \sin \frac{\pi k x}{l} \sin \frac{\pi n x}{l} dx \right) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \delta_{kn} l = b_k l$$

quer dizer

$$(14) \quad b_k = \frac{1}{l} \int_{l_0}^{l_0+2l} F(x) \sin \frac{\pi k x}{l} dx \quad (k=1, 2, \dots)$$

É claro que as constantes a_0 , a_k e b_k serão números reais ou complexos consoante a função $F(x)$ é real ou complexa, e que as fórmulas se simplificam um tanto quando o intervalo de integração tem o comprimento 2π .

Ora, é bem conhecido que

$$\cos \varphi = \frac{1}{2} (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \quad \sin \varphi = \frac{1}{2i} (e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})$$

e, em consequência, as relações precedentes podem igualmente expressar-se em termos de exponenciais imaginárias. Omitindo o cálculo, sem dificuldade, obtêm-se as fórmulas seguintes

$$(15) \quad F(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i\pi n x / l} \quad c_n = \frac{1}{2l} \int_{l_0}^{l_0+2l} F(x) e^{-i\pi n x / l} dx$$

A generalização ao caso de funções de muitas variáveis é imediata. Por exemplo, qualquer função "regular" $F(x, t)$ definida no rectângulo $l_0 \leq x \leq l_0 + 2l$, $l'_0 \leq t \leq l'_0 + 2l'$ exprime-se em série de Fourier pelas fórmulas

$$(16) \quad F(x, t) = \sum_{n, n'} c_{nn'} e^{\frac{i\pi n x}{l} + \frac{i\pi n' t}{l'}} \quad ; \quad c_{nn'} = \frac{1}{4ll'} \int_{l_0}^{l_0+2l} \int_{l'_0}^{l'_0+2l'} F(x, t) e^{-\frac{i\pi n x}{l} - \frac{i\pi n' t}{l'}} dx dt$$

Yá a extensão de (15) ao caso em que se trata de uma função não periódica cujo domínio de definição é infinito (nomeadamente todo o eixo dos xx) é muito mais delicada

Na verdade, é sem que esta observação tenha qualquer valor demonstrativo, ~~obviamente~~ ^{verifica-se} em

(15) que a diferença entre os argumentos de duas quaisquer exponenciais sucessivas é invog

ramente proporcional ao valor l que determina a extensão do domínio de definição de $F(x)$. Portanto, quando $l \rightarrow \infty$, a sucessão discreta de valores de n tende para uma sucessão contínua de valores, e parece intuitivo que a série deverá converter-se num integral. Assim é, com efeito, e o resultado exprime-se pelo segundo teorema fundamental de Fourier ao qual correspondem as fórmulas (a generalização a várias variáveis é imediata):

$$(17) \quad F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(k) e^{ikx} dx \quad c(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) e^{-ikx} dx$$

As duas funções $F(x)$ e $c(k)$ são ditas muitas vezes as transformadas de Fourier uma da outra. A simetria é completa se escrevermos

$$(17') \quad F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c(k) e^{ikx} dx \quad c(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) e^{-ikx} dx$$

6. Ortogonalização. O delta de Dirac

Na linguagem dos espaços vectoriais de funções, o ~~segundo~~ primeiro teorema de Fourier significa simplesmente que, para o conjunto das funções "regulares" $F(x)$ definidas num intervalo finito $(l_0, l_0 + 2l)$, o sistema das exponenciais complexas $\xi_n(x) = e^{i\pi n x/l}$, onde n é um inteiro, constitui um sistema completo. Um resultado análogo será válido para o caso de um intervalo de definição infinito, a série sendo então substituída por um integral.

Se nos ocuparmos, por ora, do caso discreto, é fácil verificar que os ξ_n constituem um sistema ortogonal e que é fácil ortogonalizá-lo. Com efeito, considerando dois inteiros quaisquer k e n , com $k \neq n$, vem

$$(\xi_k, \xi_n) = \int_{l_0}^{l_0+2l} e^{-i\pi k x/l} e^{i\pi n x/l} dx = \int_{l_0}^{l_0+2l} e^{i\pi(k-n)x/l} dx = \frac{l}{i\pi(k-n)} \left[e^{i\pi(k-n)x/l} \right]_{l_0}^{l_0+2l} = 0$$

e as funções ξ_n e ξ_k são realmente ortogonais. Quanto à norma destas funções tem o mesmo valor qualquer que seja o índice

$$N(\xi_k) = (\xi_k, \xi_k) = \int_{l_0}^{l_0+2l} e^{-i\pi k x/l} e^{i\pi k x/l} dx = \int_{l_0}^{l_0+2l} dx = 2l$$

e, em consequência, se considerarmos as funções $\phi_k = \xi_k / \sqrt{2l} = e^{i\pi k x/l} / \sqrt{2l}$ teremos

definido um sistema ortonormalo. Aliás, expressas nestas funções normadas, as fórmulas (15) adquirem a forma mais simétrica

$$(15') \quad F(x) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} c_k \frac{e^{i\pi k x / l}}{\sqrt{2l}} \quad c_k = \int_{a_0}^{b+l} F(x) \frac{e^{-i\pi k x / l}}{\sqrt{2l}} dx$$

Consem assimilar que relação deste tipo são válidas para qualquer sistema completo, ortonormalo, de funções $\phi_k(x)$. Na verdade, porque o sistema é completo, podemos escrever

$$(16) \quad F(x) = \sum_k c_k \phi_k(x)$$

em correspondência com a primeira equação (15'); e porque o sistema é ortonormalo virá

$$(\phi_n(x), F(x)) = \sum_k c_k (\phi_n(x), \phi_k(x)) = \sum_k c_k \delta_{nk} = c_n$$

quer dizer

$$(17) \quad c_k = \int_a^b F(x) \phi_k^*(x) dx$$

de acordo com a segunda equação (15'). Assim (15') é apenas uma realização de (16) e (17) quando se considera $\phi_k(x) = e^{i\pi k x / l} / \sqrt{2l}$.

Considerando agora o caso em que a base é expressa em termos de uma variável contínua κ (de que é exemplo o integral de Fourier, com $\phi(\kappa, x) = e^{i\kappa x}$), pode-se igualmente considerar um sistema discreto ortonormalizado de funções

$$\phi(\kappa_\epsilon, x) = \int_{\kappa-\epsilon}^{\kappa+\epsilon} \phi(\kappa, x) d\kappa$$

tais funções $\phi(\kappa_\epsilon, x)$ sendo pois definidas por integração de $\phi(\kappa, x)$ num pequeno intervalo de valores de κ . As funções $\phi(\kappa_\epsilon, x)$ são chamadas diferenciais próprias e foram introduzidas pelo grande matemático Hermann Weyl.

Ainda que a teoria das diferenciais próprias seja analiticamente rigorosa e fisicamente compreensível, a sua utilização é incômoda e, por isso, aproveita-se, em geral a possibilidade de transcrever os seus resultados directamente em termos das funções $\phi(\kappa, x)$, procurando tratar o caso das bases contínuas em moldes formalmente análogos aos das bases discretas. Mas é claro que há um preço a pagar para alcançar esse objectivo: se a ortonormalidade das diferenciais próprias é definida da maneira usual, já o mesmo não é possível para as funções $\phi(\kappa, x)$. Por exemplo, se calcularmos a norma de $e^{i\kappa x}$ obtem-se um integral divergente, pois que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\kappa x} e^{i\kappa x} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} dx = \infty$$

Assim, enquanto no caso discreto, a ortogonalidade é definida, como sabemos, pela condição

$$\int_{\Delta} \phi_k^*(x) \phi_{k'}(x) dx = \delta_{kk'}$$

No caso contínuo a ortogonalidade é definida pela condição

$$(18) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k, x) \phi(k', x) dx = \delta(k - k')$$

onde a 'função' $\delta(x-x')$ dita o delta de Dirac possui, por hipótese, as propriedades seguintes

$$(19) \quad \delta(k - k') = 0 \quad \text{se } k \neq k' \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(k - k') dk = 1$$

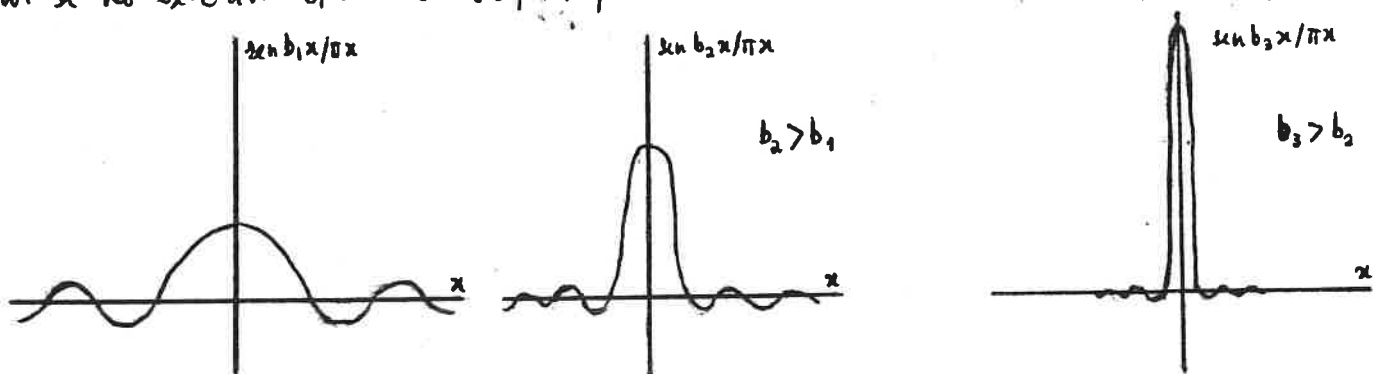
ou, se se preferir,

$$(19') \quad \delta(x) = 0 \quad \text{se } x \neq 0 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$$

É evidente que não pode existir nenhuma função (no sentido usual da palavra) gozando simultaneamente destas duas propriedades — o seu integral em todo o espaço ter o valor 1, e anular-se em todos os pontos salvo um. De facto, o delta de Dirac é o exemplo mais importante em Física do que os matemáticos chamam distribuições, e deve ser considerado como o limite para que tendem certas sucessões de funções, por exemplo,

$$(20) \quad \delta(x) = \lim_{b \rightarrow \infty} \frac{\sin bx}{\pi x} \quad (b \text{ real e positivo})$$

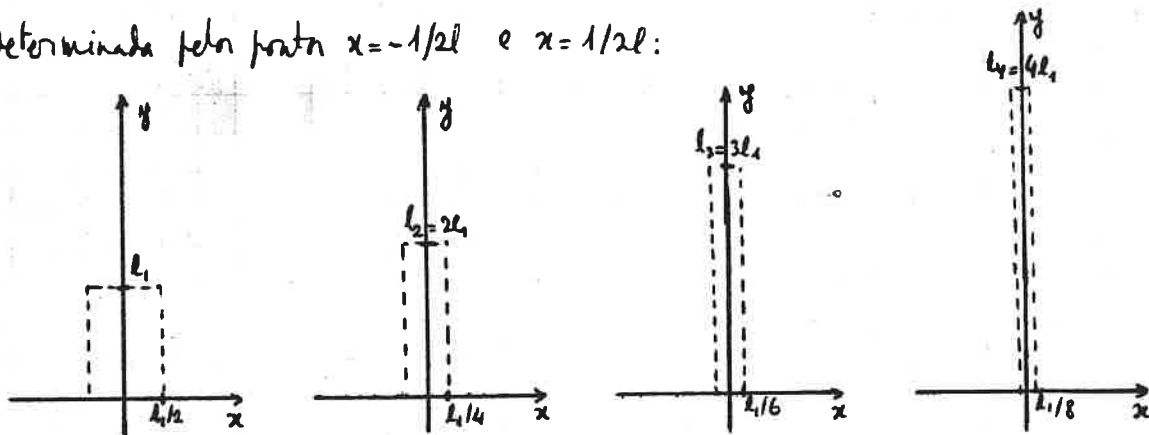
Trata-se de uma função par com um máximo (de valor b/π) para $x=0$ e que, quando $|x| \rightarrow \infty$ se comporta como uma função oscilante amortecida. Quando $b \rightarrow \infty$ a distância entre os dois primeiros mínimos tende para zero e a função tende a anular-se no exterior deste intervalo, enquanto o máximo central tende para infinito.



Como, por outro lado

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin bx}{\pi x} dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin bx}{bx} b dx = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin y}{y} dy = 1 \quad (\text{independente do valor de } b)$$

a função $\delta(x)$ definida por (20) goza efectivamente das propriedades (19). Uma outra maneira de introduzir $\delta(x)$ seria considerá-lo como o limite (quando $l \rightarrow \infty$) de uma sucessão de rectângulos paralelos ao eixo coordenado, com a altura determinada pelo ponto $y=0$ e $y=l$ e a base determinada pelo ponto $x=-1/2l$ e $x=1/2l$:



A principal propriedade do δ de Dirac é expressa pela equação, consequência do facto de $\delta(x)$ só não ser nula para $x=0$

$$(21) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0)$$

onde $f(x)$ é uma qualquer função contínua de x . Em consequência, o processo que corresponde a multiplicar uma função contínua por $\delta(x-a)$ e integrar sobre todos os valores de x equivale a substituir x por a no argumento da função, tal como o processo que corresponde a multiplicar ϕ_k por δ_{nk} e somar em k equivale a substituir k por n no índice da função. Outras regras importantes de manipulação do delta de Dirac, regras que devem ser olhadas como significando essencialmente que ambos os membros das equações dão resultados equivalentes como factores de um integrando, são

$$(22) \quad \delta(x) = \delta(-x) \quad ; \quad x \delta(x) = 0 \quad \delta(ax) = \delta(x)/a \quad (\text{para } a > 0)$$

$$f(x) \delta(a-x) = f(a) \delta(a-x) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x-a) \delta(x-b) dx = \delta(a-b)$$

A demonstração destas regras será considerada como um exercício prático. Vamos todavia deduzir, como exemplo de utilização da "função" δ que as funções

$$\phi(k, x) = e^{ikx} / \sqrt{2\pi},$$

que figuram na expressão (17') do teorema integral de Fourier, constituem um sistema ortornormal no sentido definido por (18), quer dizer, um sistema ortornormal em δ .

Com efeito,

$$(\phi(k', x), \phi(k, x)) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik'x} e^{ikx} dx = \frac{1}{2\pi} \lim_{b \rightarrow \infty} \int_{-b}^{+b} e^{i(k-k')x} dx =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \lim_{b \rightarrow \infty} \left[\frac{e^{i(K-K')x}}{i(K-K')} \right]_{-b}^{+b} = \lim_{b \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{2\pi i(K-K')} \cos(K-K')x + \frac{i}{2\pi i(K-K')} \sin(K-K')x \right]_{-b}^{+b}$$

ou ainda, porque o cosseno é uma função par e o seno uma função ímpar,

$$(\phi(K', x), \phi(K, x)) = \lim_{b \rightarrow \infty} \left[\frac{\sin(K-K')x}{\pi(K-K')} \right]_0^b = \lim_{b \rightarrow \infty} \frac{\sin(K-K')b}{\pi(K-K')} = \delta(K-K') \quad \text{q. e. d.}$$

De resto (e em analogia com o que ocorre no caso discreto), o teorema integral de Fourier permanece formalmente válido para qualquer outro sistema completo ortonormalizado de funções $\phi(K, x)$. Na verdade, porque o sistema é completo poderemos escrever

$$(23) \quad F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(K') \phi(K', x) dK'$$

generalizando assim a primeira fórmula (17'); multiplicando, então, por $\phi^*(K, x)$ e integrando em todo o espaço vem

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(K, x) F(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(K, x) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} c(K') \phi(K', x) dK' \right] dx = \int_{-\infty}^{+\infty} c(K') \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(K, x) \phi(K', x) dx \right] dK'$$

e, visto que o sistema é ortonormalizado

$$(24) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \phi^*(K, x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} c(K') \delta(K-K') dK' = c(K)$$

que é a generalização da segunda fórmula (17').

7. Espectro de operadores. Caso dos operadores hermiticos

Dado um operador linear B , chamam-se valores próprios deste operador os valores do parâmetro b que são tais que a equação

$$(25) \quad B \varphi(x) = b \varphi(x)$$

admite soluções não nulas (pertencentes, evidentemente, ao campo de existência de B).

Esta equação é dita a equação aos valores próprios do operador B e o conjunto dos valores próprios constitui o espectro do operador. Consoante os casos o espectro pode ser discreto, no qual caso (25) se escreve mais explicitamente

$$(25') \quad B \varphi_k(x) = b_k \varphi_k(x)$$

ou pode ser contínuo, com a notação,

$$(25'') \quad B \varphi(K, x) = b(K) \varphi(K, x)$$

ou pode mesmo ser parcialmente discreto e parcialmente contínuo. Por vezes, a um dos valores próprios corresponde uma única função própria e falamos de um espectro não

degenerado mas, em geral, a cada valor próprio correspondem várias funções próprias e diz-se que o espectro é degenerado ou, linguagem mais correta que há degenerescência. Há, então, que introduzir um ou mais índices suplementares para caracterizar as funções próprias correspondentes ao mesmo valor próprio, por exemplo no caso discreto

$$B \psi_{kn}(x) = b_k \psi_{kn}(x)$$

Convem observar que, como o operador é auto-adjunto linear, as funções próprias só são definidas a menos de uma constante multiplicativa e, nesse sentido, poder-se-ia pensar que todos os espectros são degenerados. Para eliminar tal indeterminação (sem qualquer significado em Mecânica quântica) e guardar o conceito de degenerescência para o caso em que a um valor próprio correspondem várias funções próprias linearmente independentes, faremos a convenção de que a constante multiplicativa é fixada de maneira a assegurar a normalização das funções próprias. Por outras palavras, quando falermos em funções próprias, suporemos que se trata de funções próprias normalizadas. No caso dos espectros discretos, admite-se que as funções próprias estão normalizadas no sentido usual

$$(26) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi_k(x)|^2 dx = 1$$

enquanto no caso do espectro contínuo se optou por realizar a normalização em δ

$$(27) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(k, x)|^2 dx = \delta(0)$$

a introdução da "função" δ permitindo, de novo, evitar a utilização de diferenciais próprias.

Os operadores hermiticos, que definimos acima, são de grande importância em Mecânica quântica sobretudo em consequência do seguinte

Teorema: Os valores próprios dos operadores hermiticos são reais; as funções próprias correspondentes a valores próprios diferentes são ortogonais.

Para demonstrar o teorema partimos da equação aos valores próprios do operador e da equação complexa conjugada que, no caso discreto, se escrevem

$$B \psi_k(x) = b_k \psi_k(x)$$

$$B |\psi_k(x)\rangle = b_k |\psi_k(x)\rangle$$

e que são, no caso contínuo

$$B^* \psi_{k'}^*(x) = b_{k'}^* \psi_{k'}^*(x)$$

$$\langle \psi_{k'}(x) | B^* = b_{k'}^* \langle \psi_{k'}(x) |$$

$$B \varphi(k, x) = b(k) \varphi(k, x)$$

$$B^* \varphi^*(k', x) = b^*(k') \varphi^*(k', x)$$

onde x continua a simbolizar o conjunto de variáveis sobre as quais actua o operador. Multipliquemos, no caso discreto, a primeira equação por $\varphi_{k'}^*(x)$ e a segunda por $\varphi_k(x)$ (no caso contínuo, efectua-se a multiplicação por $\varphi^*(k', x)$ e por $\varphi(k, x)$, respectivamente), integremos em todo o espaço e subtraímos membro a membro. Segundo o caso considerado obtemos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{k'}^*(x) B \varphi_k(x) dx - \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_k(x) B^* \varphi_{k'}^*(x) dx = [b_k - b_{k'}^*] \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_k(x) \varphi_{k'}^*(x) dx$$

adjuuto da outra parcela

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(k', x) B \varphi(k, x) dx - \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k, x) B^* \varphi^*(k', x) dx = [b(k) - b^*(k')] \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k, x) \varphi^*(k', x) dx$$

e como, por hipótese, o operador é hermitico vem

$$(28) \quad [b_k - b_{k'}^*] \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_k(x) \varphi_{k'}^*(x) dx = 0 \quad ; \quad [b(k) - b^*(k')] \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k, x) \varphi^*(k', x) dx = 0$$

Consideremos a situação em que $k' = k$; os integrais representam então a norma da função $\varphi_k(x)$ ou $\varphi(k, x)$, respectivamente, e visto que uma função própria é, por definição, não nula, o mesmo acontece à sua norma. Em consequência

$$(29) \quad b_k - b_k^* = 0 \quad \quad b(k) - b^*(k) = 0$$

o que exprime que os valores próprios dos operadores hermiticos são reais. E, nessa condição, as equações (28) podem igualmente escrever-se

$$(28') \quad [b_k - b_{k'}^*] \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_k(x) \varphi_{k'}^*(x) dx = 0 \quad ; \quad [b(k) - b^*(k')] \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k, x) \varphi^*(k', x) dx = 0$$

e, considerando agora a hipótese em que $k' \neq k$, teremos $b_k \neq b_{k'}^*$ e $b(k) \neq b^*(k')$, donde se conclui que

$$(30) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_k(x) \varphi_{k'}^*(x) dx = 0 \quad \quad k' \neq k$$

e

$$(31) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k, x) \varphi^*(k', x) dx = 0 \quad \quad k' \neq k$$

o que traduz que funções próprias de operadores hermiticos correspondentes a valores próprios diferentes são ortogonais.

Quando se trata de espectros degenerados (discretos ou contínuos) o teorema é omisso no que respeita às funções próprias correspondentes ao mesmo valor próprio, mas admitiremos, neste caso, que escolhemos de entre as combinações lineares possíveis dessas funções

próprias degeneradas um certo conjunto ortogonal. Deste modo, poderemos considerar, sem quaisquer restrições, as funções próprias de operadores hermiticos como ortogonais. Ora, por que as funções próprias foram definidas como normadas, olharemos as funções próprias de operadores hermiticos como constituindo conjunto ortonormal. Essa ortonormalização exprime-se, para os espectros discretos, pela síntese das fórmulas (26) e (30), quer dizer

$$(32) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_k(x) \varphi_{k'}^*(x) dx = \delta_{kk'}$$

e, no caso de espectros contínuos, o conjunto das fórmulas (27) e (31) escreve-se

$$(33) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k, x) \varphi^*(k', x) dx = \delta(k - k')$$

Vamos admitir, sem considerações adicionais que nos levariam demasiado longe, que nos casos que encontraremos em Mecânica quântica, o conjunto ortonormal das funções próprias de um operador hermitico constitui um sistema completo (base)

Então, para terminar, diremos algumas palavras sobre os operadores unitários. Demonstraremos, assim, que a norma de uma função é invariante para uma transformação unitária ou, em outras palavras, que, se U é um operador unitário, as funções ψ e $\phi = U\psi$ tem a mesma norma. Com efeito

$$N(\phi) = \int_{-\infty}^{+\infty} (U\psi)^* U\psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (U\psi) U^* \psi^* dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* U^+ U \psi dx$$

e dado que, por hipótese, U é unitário, $U^+ = U^{-1}$ e, portanto

$$(34) \quad N(\phi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* U^{-1} U \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = N(\psi) \quad \text{q. e. d.}$$

Deste teorema resulta imediatamente que os valores próprios de um operador unitário têm módulo igual a 1. Na verdade, partindo da equação os valores próprios de U — $U\psi = a\psi$ — multiplicando membro a membro pela equação complexa conjugada e integrando vem

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (U\psi) (U\psi)^* dx = a a^* \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dx \quad \text{ou} \quad N(U\psi) = |a|^2 N(\psi)$$

Mas como sabemos que $N(U\psi) = N(\psi)$, segue-se que $|a|^2 = 1$ o que demonstra o teorema.

As transformações unitárias (isto é, geradas por operadores unitários) desempenham no espaço vectorial de funções de Mecânica quântica um papel formalmente análogo ao das transformações ortogonais da Física clássica.

considerando agora $k \neq j$. Pois que as valeres próprias são reais podemos escrever

$$(18') \quad (b_k - b_j) \int \psi_k \psi_j^* dq = 0$$

Como, por hipótese, $b_k \neq b_j$, (18') implica

$$(19) \quad \int \psi_k \psi_j^* dq = 0,$$

como queríamos demonstrar.

No caso em que o espectro é degenerado, nada podemos dizer quanto às funções próprias que correspondem a um mesmo valor próprio. A técnica consiste em ortogonalizar o conjunto das funções próprias que correspondem a cada um dos valores próprios (p. ex. pelo método de Schmidt) o que não afecta as propriedades de ortogonalização destas funções próprias em relação às funções próprias correspondentes a valores próprios diferentes. Se tivermos o cuidado de proceder assim, podemos considerar todas as funções próprias dos operadores hermiticos — quer haja ou não degenerescência — como mutuamente ortogonais.

Uma última observação: vamos admitir sem demonstração que o conjunto das funções próprias dos operadores hermiticos constituem bases completas. Quer isto dizer (ainda que esta forma de por o problema seja bastante grosseira) que se $\psi_n(x)$ com $n=1, 2, \dots$ constitui o conjunto das funções próprias de um operador hermitico, "qualquer" função $F(x)$ pode ser expressa sob a forma

$$(20) \quad F(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

Multiplicando por $\psi_k^*(x)$ e integrando vem

$$\int \psi_k^*(x) F(x) dx = \sum_n c_n \int \psi_k^*(x) \psi_n(x) dx$$

e sabendo que o conjunto dos ψ_n é ortonormal $\int \psi_k^* \psi_n dx = \delta_{nk}$ e, portanto

$$(21) \quad c_k = \int \psi_k^*(x) F(x) dx$$

A comparação com o cálculo dos coeficientes de Fourier é instructiva.

Então, no que respeita aos operadores unitários, demonstraremos o teorema seguinte, que justifica a importância deste tipo de operadores:

A norma de uma função é invariante para uma transformação unitária

O teorema significa que, se U é um operador unitário, as funções ψ e $\phi = U\psi$ têm a mesma norma. Com efeito

$$N\phi = \int_{\Delta} (U\psi)^*(U\psi) dq = \int_{\Delta} (U\psi) U^* \psi^* dq = \int \psi^* U^{-1} U \psi dq ;$$

na, porque U é unitário $U^+ = U^{-1}$ e, portanto

$$N\phi = \int \psi^* U^{-1} U \psi dq = \int \psi^* \psi dq = N\psi.$$

7. Representação matricial dos operadores

Consideremos um certo espaço vectorial de funções e suponhamos que nele se pode introduzir uma base constituída por um conjunto discreto de funções ortonormadas $\psi_1(q), \psi_2(q), \dots, \psi_k(q), \dots$

Então, como sabemos, qualquer função do conjunto considerado pode-se escrever sob a forma

$$(22) \quad \psi(q) = \sum_k c_k \psi_k(q) \quad \text{com} \quad c_k = \int_{\Delta} \psi_k^*(q) \psi(q) dq$$

e é óbvio que o conhecimento dos números c_k equivale ao conhecimento da própria função $\psi(q)$. Ordenando os c_k de forma a definir uma matriz coluna

$$(23) \quad C \equiv \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_k \\ \vdots \end{bmatrix}$$

esta matriz poderá ser considerada como a representação da função ψ na base definida pelas funções $\psi_k(q)$.

Seja agora a equação operatorial (A é um operador linear)

(24) $\chi = A \psi$ $|\chi\rangle = A|\psi\rangle$

e introduzamos as decomposições

(25) $\chi(q) = \sum_j b_j \psi_j(q)$ e $\psi(q) = \sum_k c_k \psi_k(q)$

obtendo assim $|\chi\rangle = \sum_j b_j |\psi_j\rangle$ $|\psi\rangle = \sum_k c_k |\psi_k\rangle$

$\sum_j b_j \psi_j(q) = A \sum_k c_k \psi_k(q) = \sum_k c_k A \psi_k(q)$

Multiplicando por ψ_n^* à esquerda e integrando em Δ tem-se

$\sum_j b_j \int_{\Delta} \psi_n^* \psi_j dq = \sum_k c_k \int_{\Delta} \psi_n^* A \psi_k dq$

$\sum_j b_j \langle \psi_n | \psi_j \rangle = \sum_k c_k \langle \psi_n | A | \psi_k \rangle$

e, porque as funções de base são ortogonais, $\langle \psi_n | \psi_j \rangle = \delta_{nj}$

(26) $b_n = \sum_k A_{nk} c_k$

com a definição

(27) $A_{nk} = \int \psi_n^* A \psi_k dq = \langle \psi_n | A | \psi_k \rangle$

Ordenando $b_1, b_2, \dots, b_k, \dots$ segundo uma matriz coluna, tal como fizemos para $c_1, c_2, \dots, c_k, \dots$, a equação (26) permite escrever que a matriz coluna B é o produto da matriz quadrada A $A \equiv \{A_{nk}\}$ pela matriz coluna C , seja*

(28) $B = AC$

Esta relação entre matrizes é equivalente à equação operatorial (24), quer dizer, é a representação matricial de (24) na base definida pelos $\psi_k(q)$. Neste contexto, a matriz A , de elementos A_{nk} , deve ser considerada como a representação matricial do operador A na base considerada.

*

$$\begin{bmatrix} b_{11} \\ b_{21} \\ \vdots \\ b_{k1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{k1} & A_{k2} & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} \\ c_{21} \\ \vdots \\ c_{k1} \end{bmatrix}$$
 Note-se que $\begin{bmatrix} b_{11} \\ b_{21} \\ \vdots \\ b_{k1} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix}$

Podemos igualmente considerar as componentes das funções ψ e χ como definindo matrizes linhas que escrevemos

$$(29) \quad \tilde{B} \equiv [b_1, b_2 \dots b_k \dots] \quad \tilde{C} \equiv [c_1, c_2, \dots c_k \dots]$$

Neste caso haveria que introduzir a definição

$$(30) \quad \tilde{A}_{kn} = \int \psi_n^* A \psi_k dq = A_{nk}$$

de forma a poder escrever, em vez de (26),

$$(31) \quad \tilde{b}_n = \sum_k \tilde{C}_k A_{nk} = \sum_k \tilde{C}_k \tilde{A}_{kn}$$

ou ainda*

$$(32) \quad \tilde{B} = \tilde{C} \tilde{A}$$

relação esta que substituir $B = AC$

As matrizes \tilde{B} e \tilde{C} são, evidentemente, as matrizes transpostas de B e C , tal como \tilde{A} é a matriz transposta de A . Notemos ainda que a equação (32) é apenas a equação transposta de (28) pois que a ^{matriz} transposta dum produto de matrizes é o produto das matrizes transpostas escritas por ordem inversa.

Como os elementos de matrizes que estamos considerando podem ser grandezas reais ou complexas, define-se ainda a matriz conjugada dum matriz dada como a matriz cujos elementos são os complexos conjugados dos da primeira. Assim,

$$(33) \quad B^* \equiv \begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ \vdots \\ b_k^* \end{bmatrix} \quad C^* \equiv \begin{bmatrix} c_1^* \\ c_2^* \\ \vdots \\ c_k^* \end{bmatrix}$$

$$(*) \quad \tilde{B} \equiv [b_{11} \quad b_{12} \dots b_{1k} \dots] \equiv [b_1 \quad b_2 \dots b_k \dots]$$

$$\tilde{C} \equiv [c_{11} \quad c_{12} \dots c_{1k} \dots] \equiv [c_1 \quad c_2 \dots c_k \dots]$$

e (32) escreve-se

$$[b_{11} \quad b_{12} \dots b_{1k} \dots] = [c_{11} \quad c_{12} \dots c_{1k} \dots] \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ A_{k1} & A_{k2} & \dots \end{bmatrix}$$

$$A^* = \begin{bmatrix} A_{11}^* & A_{12}^* & \dots & \dots \\ A_{21}^* & A_{22}^* & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{k1}^* & A_{k2}^* & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

com $A_{nk}^* = \left(\int_{\Delta} \psi_n^* A \psi_k dq \right)^* = \int_{\Delta} \psi_n A^* \psi_k^* dq$

A equaçã complexa conjugada de (26) é pois

(34) $b_n^* = \left(\sum_k A_{nk} c_k \right)^* = \sum_k A_{nk}^* c_k^*$

Analogamente, as matrizes conjugadas de \tilde{B} , \tilde{C} e \tilde{A} sã, respectivamente.

$\tilde{B}^* = [b_1^* \quad b_2^* \quad \dots \quad b_n^*] \quad \tilde{C}^* = [c_1^* \quad c_2^* \quad \dots \quad c_k^* \dots]$

$\tilde{A}^* = \begin{bmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* & \dots & \dots \\ A_{12}^* & A_{22}^* & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$

sendo $\tilde{A}_{kn}^* = A_{nk}^* = \left(\int_{\Delta} \psi_n^* A \psi_k dq \right)^* = \int_{\Delta} \psi_n A^* \psi_k^* dq$

A equaçã complexa conjugada de (31) é'

$\tilde{b}_n^* = \left(\sum_k \tilde{A}_{kn} \tilde{c}_k \right)^* = \sum_k A_{nk}^* \tilde{c}_k^*$

8. Matrizes adjuntas, hermiticas e unitarias. Matrizes ortogonais

Uma matriz diz-se adjunta de outra matriz quando coincide com a matriz conjugada da transposta da primeira matriz.

Assim, a matriz que se obtem a partir duma matriz A

$A \equiv \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$

tomando os elementos complexos conjugados da transposta de A diz-se matriz adjunta de A. Designa-se por A^+ e

escreve-se em função dos elementos de A :

$$(35) \quad A^+ = \tilde{A}^* = \begin{bmatrix} A_{11}^* & A_{21}^* & A_{31}^* & \dots \\ A_{12}^* & A_{22}^* & A_{32}^* & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

Como é óbvio, $(\tilde{A})^* = (A^*)$

A matriz adjunta da matriz coluna C dada por (23) é, naturalmente,

$$(36) \quad C^+ = [c_1^*, c_2^*, c_3^*, \dots]$$

e a matriz adjunta da matriz linha \tilde{C} dada por (29) é:

$$(37) \quad (\tilde{C})^+ = \begin{bmatrix} c_1^* \\ c_2^* \\ \vdots \end{bmatrix} = C^*$$

Os elementos A_{nr}^+ da matriz adjunta de A escrevem-se imediatamente em função dos elementos da matriz A pois que, sendo $A^+ = \tilde{A}$, temos $A_{nr}^+ = A_{rn}^*$

Se um operador A é representado pela matriz A , a matriz adjunta A^+ representa o operador adjunto A^+ . Com efeito, o operador A^+ é adjunto de A quando se verifica a relação

$$(38) \quad \int_{\Omega} \psi_n^* A^* \psi_k d\Omega = \int_{\Omega} \psi_k^* A^+ \psi_n d\Omega$$

$$\langle \psi_n | A | \psi_k \rangle^* = \langle \psi_k | A^+ | \psi_n \rangle$$

onde ψ_n e ψ_k são duas funções do campo de existência de A . Ora, se ψ_n e ψ_k forem duas funções da base escolhida para representar A a relação anterior escreve-se, como sabem,

$$(39) \quad A_{nr}^+ = \left((A^+)^* \right)_{rn}^* \quad \text{ou} \quad A_{nr}^+ = A_{rn}^*$$

$$\langle \psi_n | A | \psi_k \rangle^* = \langle \psi_k | A^+ | \psi_n \rangle$$

Mas (39) é a definição de matriz adjunta A^+ de A e esta

(*) Por definição de matriz adjunta tem-se

$$(\tilde{C})^+ = ((\tilde{C})^*)^* = C^*$$

assim demonstrada a proposição enunciada acima.

(21)

Se uma matriz quadrada coincide com a sua adjunta, a matriz diz-se anti-adjunta ou hermitica. Uma matriz é pois hermitica se

$$(40) \quad A = A^\dagger \quad \text{ou} \quad A_{kn} = A^\dagger_{kn} = A^*_{nk}$$

Vê-se facilmente que, se um operador é hermitico, a matriz correspondente é hermitica. Com efeito se A é hermitico temos, para quaisquer duas funções ψ_n e ψ_k do seu dominio de existência

$$\int_0 \psi_n^* A \psi_k dq = \int_0 \psi_k A \psi_n^* dq = \left(\int_0 \psi_k^* A \psi_n dq \right)^*$$

Se ψ_n e ψ_k forem duas funções da base escolhida teremos então

$$(A^*_{nk} = (A^\dagger_{kn})^* = A_{kn})$$

o que mostra que a matriz correspondente ao operador hermitico A é hermitica. Mas a recíproca é igualmente verdadeira e se uma matriz correspondente a um operador é hermitica, esse operador é hermitico. Para a demonstração consideremos o operador A , duas funções χ e ψ e a base de funções ψ_1, ψ_2, \dots . Temos então

$$\int_0 \psi^* A \chi dq = \int_0 \sum_k c_k^* \psi_k^* A \sum_n b_n \psi_n dq = \sum_{n,k} c_k^* b_n \int_0 \psi_k^* A \psi_n dq = \sum_{n,k} c_k^* b_n A_{kn}$$

$$\int_0 \chi A^* \psi^* dq = \int_0 \sum_n b_n \psi_n A^* \sum_k c_k^* \psi_k^* dq = \sum_{n,k} c_k^* b_n \int_0 \psi_n A^* \psi_k^* dq = \sum_{n,k} c_k^* b_n A^*_{nk}$$

Se a matriz A que representa o operador A na base ψ_1, ψ_2, \dots é hermitica, $A_{kn} = A^*_{nk}$ e necessariamente, $\int_0 \psi^* A \chi dq = \int_0 \chi A^* \psi^* dq$ o que prova que A é um operador hermitico.

Paralelamente dizemos que uma matriz A (por hipótese regular isto é, tal que $|A| \neq 0$) é unitária se a matriz adjunta coincide com a matriz inversa A^{-1} : $A^\dagger = A^{-1}$. Esta igualdade escreve-se tambem

$$(41) \quad A^\dagger_{nk} = (A^{-1})_{nk} \quad \text{ou} \quad A^\dagger_{nk} = A^*_{kn} = A^{-1}_{nk} \quad \text{ou} \quad A_{kn} = (A^{-1})^*_{nk}$$

(*) Relembramos a definição de matriz inversa A^{-1} da matriz A :

(cont. has. seguintes)

É óbvio que se A é um operador unitário a matriz que o representa é uma matriz unitária pois que, então,

$$\int_{\Delta} \psi_R^* A \psi_n dq = \int_{\Delta} \psi_n (A^{-1})^* \psi_R^* dq \quad \text{seja, do ponto de vista matricial}$$

$$A_{Rn}^* = (A^{-1})_{nR}^* \quad \text{ou} \quad A_{Rn}^* = A_{nR}^{-1} \quad \text{— o que prova que } A \text{ é uma matriz unitária.}$$

A recíproca é igualmente verdadeira. Com efeito, podemos calcular

$$\int_{\Delta} \psi^* A \psi dq = \int_{\Delta} \sum_{R,k} c_k^* \psi_R^* A \sum_n b_n \psi_n dq = \sum_{R,n} c_k^* b_n \int_{\Delta} \psi_R^* A \psi_n dq = \sum_{n,k} c_k^* b_n A_{n,k}^*$$

$$\int_{\Delta} \psi (A^{-1})^* \psi^* dq = \int_{\Delta} \sum_n b_n \psi_n (A^{-1})^* \sum_{R,k} c_k^* \psi_R^* dq = \sum_{R,n} c_k^* b_n \int_{\Delta} \psi_n (A^{-1})^* \psi_R^* dq = \sum_{n,k} c_k^* b_n (A^{-1})_{n,k}^*$$

Se a matriz é unitária, $A_{Rn} = (A^{-1})_{nR}^*$ e os dois primeiros membros são iguais o que implica que A é um operador unitário.

Se uma matriz quadrada coincide com a sua transposta, a matriz diz-se simétrica o que se traduz por $A_{kn} = A_{nk}$; se a matriz coincide com a sua conjugada, os seus elementos são, evidentemente, reais e a matriz diz-se real $A = A^*$

Um outro tipo de matrizes de grande interesse é constituído pelas matrizes ortogonais. Uma matriz diz-se ortogonal quando a inversa coincide com a transposta, isto é, $A^{-1} = \tilde{A}$. Tem-se então, $\tilde{A} A = A \tilde{A} = E$. Como os elementos da matriz unidada

(*) (cont. da nota da página anterior)

a matriz inversa A^{-1} da matriz A é uma matriz tal que $AA^{-1} = A^{-1}A = E$ onde E é a matriz unidada. A matriz inversa dum produto de matrizes é o produto das matrizes inversas, efectuado por ordem inversa:

$$(A \cdot B)^{-1} = B^{-1} A^{-1}. \quad \text{O elemento } (A^{-1})_{ij} \equiv A_{ij}^{-1} \text{ da matriz } A^{-1} \text{ obtém-se}$$

a partir dos elementos da matriz A pela expressão $A_{ij}^{-1} = \frac{A^{ij}}{|A|}$ onde A^{ij} é o menor complementar de A_{ij} multiplicado por $(-1)^{i+j}$

e $|A|$ é o determinante da matriz A . (Para definir matriz inversa a

A é necessário que A seja uma matriz quadrada com $|A| \neq 0$)

E são iguais a δ_{ij} temos então, de $\tilde{A}A = E$,

$$\sum_k \tilde{A}_{ik} A_{kj} = \delta_{ij} \quad \text{ou, porque } \tilde{A}_{ik} = A_{ki},$$

produto de matrizes $A_{ik} B_{kj} = (AB)_{ij}$
 (42a) $\sum_k A_{ki} A_{kj} = \delta_{ij}$

Se partirmos da relação $A\tilde{A} = E$ temos

$$\sum_k A_{ik} \tilde{A}_{kj} = \delta_{ij} \quad \text{ou, porque } \tilde{A}_{kj} = A_{jk},$$

(42b) $\sum_k A_{ik} A_{jk} = \delta_{ij}$

As relações (42) caracterizam uma matriz ortogonal.

Para terminar este parágrafo parece útil dar um quadro-resumo, dos diferentes tipos de matrizes e suas características:

| Relação entre as matrizes | Nome da matriz | Elementos matriciais |
|---------------------------|--|---|
| $A = \tilde{A}$ | simétrica | $A_{kn} = A_{nk}$ |
| $A = -\tilde{A}$ | anti-simétrica | $A_{kn} = 0 ; A_{kn} = -A_{nk}$ |
| $\tilde{A} = A^{-1}$ | ortogonal <small>(associada às rotações - mantém a norma dos vetores - como a unitária)</small> | $\sum_k A_{ki} A_{kj} = \delta_{ij} ; \sum_k A_{in} A_{jk} = \delta_{ij}$ |
| $A = A^*$ | real | $A_{kn} = A_{kn}^* \quad (A_{kn} \text{ real})$ |
| $A = -A^*$ | imaginária pura | $A_{kn} = -A_{kn}^*$ |
| $A = A^\dagger$ | hermitica | $A_{kn} = A_{nk}^*$ |
| $A = (A^\dagger)^{-1}$ | unitária | $A_{kn}^{-1} = A_{nk}^* \quad (\text{v. nota})$ |

9. Valores próprios e vectores próprios duma matriz

Seja A uma matriz quadrada de ordem n e C uma matriz coluna não identicamente nula; o produto AC é ainda uma matriz coluna e pode acontecer que tal matriz coincida com a própria matriz C multiplicada por um escalar real ou complexo λ

* Pode ver-se facilmente que, entre os elementos duma matriz unitária existem as relações $\sum_k A_{ki}^* A_{kj} = \sum_k A_{ki} A_{kj} = \delta_{ij}$ análogo à ortogonalidade. Se A é unitária e real então é ortogonal.

$$(4.3) \quad A C = \lambda C$$

o que corresponde a

$$(44) \quad \sum_k A_{jk} C_k = \lambda C_j$$

Diz-se então que C é um vector próprio da matriz A correspondente ao valor próprio λ

A equação (44) representa o sistema de equações

$$\begin{cases} A_{11}c_1 + A_{12}c_2 + \dots + A_{1n}c_n = \lambda c_1 \\ A_{21}c_1 + A_{22}c_2 + \dots + A_{2n}c_n = \lambda c_2 \\ \dots \\ A_{n1}c_1 + A_{n2}c_2 + \dots + A_{nn}c_n = \lambda c_n \end{cases}$$

ou ainda

$$(45) \quad \begin{cases} (A_{11} - \lambda)c_1 + A_{12}c_2 + \dots + A_{1n}c_n = 0 \\ A_{21}c_1 + (A_{22} - \lambda)c_2 + \dots + A_{2n}c_n = 0 \\ \dots \\ A_{n1}c_1 + A_{n2}c_2 + \dots + (A_{nn} - \lambda)c_n = 0 \end{cases}$$

e para que este sistema tenha soluções não identicamente nulas é necessário que o determinante dos coeficientes dos c_k seja nulo, isto é:

$$(46) \quad \Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} A_{11}-\lambda & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22}-\lambda & \dots & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn}-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

Obtem-se assim, a partir de (46), uma equação de ordem n chamada a equação característica da matriz A , a qual tem n raízes, reais ou complexas, que são valores possíveis de λ , designamos $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ (não haverá, em geral, n raízes diferentes pois que algumas de entre elas são raízes múltiplas)

Se introduzirmos no sistema (45) um desses valores, por exemplo λ_1 , poderemos determinar os n coeficientes c_n em função de um deles que permanece arbitrário (em fun-

Se de dois se se trata duma raiz dupla, etc.), que diz, (25)
 determinamos, a menos duma constante multiplicativa, o
 vector próprio correspondente ao valor próprio λ_i .

Se uma matriz é diagonal, isto é, se os seus elementos são
 iguais a $\lambda_i \delta_{ij}$

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \lambda_3 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

vê-se imediatamente que os valores próprios de uma matriz são
 os valores dos elementos diagonais. Com efeito o determinante
 secular (46) escreve-se neste caso

$$\Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} \lambda_1 - \lambda & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & \lambda_2 - \lambda & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \lambda_3 - \lambda & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

donde vem a eq. característica

$$(\lambda_1 - \lambda)(\lambda_2 - \lambda)(\lambda_3 - \lambda) \dots = 0$$

cujas soluções são $\lambda = \lambda_1, \lambda = \lambda_2, \lambda = \lambda_3, \dots$, etc.

Temos então que um processo ^{equivalente} de determinação dos valores pró-
 prios e funções próprias duma matriz consiste em reduzi-la
 à forma diagonal por meio duma transformação de similaridade
 ou transformação de semelhança. Relembremos que se efectua
 uma transformação de semelhança sobre a matriz A por meio
 duma matriz B realizando a operação

$$(47) \quad Q = C^{-1} A C$$

A nova matriz Q assim obtida tem os mesmos valores próprios
 que a matriz A; se escolhermos a matriz C de forma que Q seja

(*) Se designarmos por B e λ os vectores próprios e os valores próprios,
 respectivamente, de matriz Q teremos $Q B = \lambda B$. Se

uma matriz diagonal, então os elementos diagonais desta matriz são os valores próprios de A . O problema da determinação dos valores próprios de A reduz-se assim ao problema da determinação da matriz C .

Partindo da equação

$$(48) \quad C^{-1} A C = \Lambda$$

onde Λ representa a matriz diagonal de elementos $\lambda_i \delta_{ij}$ pode ver-se facilmente (para a demonstração na aula prática) que a matriz C que diagonaliza A é formada pelos vetores próprios C_1, C_2, \dots de A , correspondentes aos ^{valores} ~~vetores~~ próprios $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ respectivamente. Se designarmos por $c_{11}, c_{21}, \dots, c_{k1}, \dots$ as componentes do vector C_1 correspondente ao valor próprio λ_1 , por $c_{12}, c_{22}, \dots, c_{k2}, \dots$ as componentes do vector C_2 correspondente ao valor próprio λ_2 e assim sucessivamente podemos escrever

$$(49) \quad C = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & \dots & c_{1k} & \dots & \dots \\ c_{21} & c_{22} & \dots & \dots & c_{2k} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots & & \\ c_{k1} & c_{k2} & \dots & \dots & c_{kk} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & & & \vdots & & \end{bmatrix}$$

\downarrow \downarrow \downarrow
 vect. próprio vector próprio vector próprio
 correspondente a λ_1 correspondente a λ_2 correspondente a λ_k

Assim, conhecer as matrizes C e Λ é conhecer os vetores próprios e os

* (cont. da nota da página anterior)

Substituímos nesta equação Q por $C^{-1} A C$, obtendo $C^{-1} A C B = \lambda B$. Multiplicando à esquerda por C temos $A C B = \lambda C B$. Mas $C B$ é o produto de uma matriz $n \times n$ por uma matriz coluna, é uma matriz coluna. $C B$ é então um vector próprio da matriz A e λ o valor próprio correspondente. Assim, A e Q tem os mesmos valores próprios e os ^{de A} ~~vetores~~ ^{vectores} próprios são dados por $C B$.

valores próprios da matriz A . Além, a determinação das matrizes (27) C e Ω faz-se por meio das equações (45) e (46) que se utilizam para calcular os vectores próprios e os valores próprios de A .

Vejamos agora a relação entre a determinação das funções próprias e valores próprios dum operador e a determinação dos vectores próprios e valores próprios da matriz A , que represente o operador A numa base $\psi_1(q), \psi_2(q), \dots$, matriz de elementos

$$A_{ij} = \int_0 \psi_i^* A \psi_j dq$$

Se as funções da base forem as funções próprias de A que verificam pois a equação aos valores próprios $A\psi = a\psi$ temos

$$A_{ij} = \int_0 \psi_i^* a_j \psi_j dq = a_j \delta_{ij}$$

onde a_j é o valor próprio correspondente à função própria ψ_j . Assim, na base constituída pelas funções próprias do operador A , a matriz que o representa é uma matriz diagonal cujos elementos não nulos são os valores próprios do operador. Como a redução duma matriz à forma diagonal é uma operação bem definida, vemos que os valores próprios do operador coincidem com os ^{valores} ~~vectores~~ próprios da matriz que o representa. ou, por outras palavras, o problema de determinação dos valores próprios dum operador A reduz-se ao problema de ~~determinação~~ diagonalização da matriz A que representa o operador A numa base qualquer.

Antes de nos referirmos à determinação das funções próprias é necessário fazer ^{matrizes que representam os} uma observação sobre o tipo de matrizes que diagonalizam os operadores utilizados em Mecânica quântica. Como em Mecânica Quântica só utilizamos operadores hermiticos, por interesse consideramos a diagonalização de matrizes hermiticas. Ora quando diagonalizamos uma matriz hermitica obtemos uma outra matriz hermitica, visto que

matriz diagonal que determinamos e' constituída pelos valores próprios dum operador hermitico que, como sabemos, são reais. Assim, a partir da equação (48)

$$(48) \quad C^{-1} A C = \Lambda$$

obtemos a equação

$$(50) \quad (C^{-1} A C)^{\dagger} = \Lambda^{\dagger}$$

e, porque A é hermitico (e consequentemente Λ também o é)

$$(51) \quad C^{\dagger} A (C^{-1})^{\dagger} = \Lambda$$

Comparando (51) com (48) concluímos que a matriz C que diagonalize uma matriz hermitica é necessariamente unitária.*

Voltemos agora à determinação das funções próprias dum operador hermitico A representado na base ψ_1, ψ_2, \dots pela matriz $A_{ij} = \int_{\Omega} \psi_i^* A \psi_j d\tau$. As funções próprias deste operador constituem, como dissemos, uma base $\psi_1(q), \psi_2(q), \dots$ tal que, expresso nesta base, a matriz A que representa o operador é diagonal. Temos então, designando por Λ ~~esta~~ matriz diagonal, que se obtém a partir de A

$$(52) \quad \int_{\Omega} \psi_i^* A \psi_j d\tau = \Lambda_{ij} \delta_{ij} = \lambda_i \delta_{ij}$$

Mas ψ_i e ψ_j exprimem-se na base ψ_1, ψ_2, \dots segundo

$$(53) \quad \psi_i = \sum_k c_{ki} \psi_k \quad \psi_j = \sum_l c_{lj} \psi_l$$

Substituindo estas expressões em (52) temos

$$(54) \quad \Lambda_{ij} \delta_{ij} = \sum_{k,l} c_{ki}^* c_{lj} \int_{\Omega} \psi_k^* A \psi_l d\tau = \sum_{k,l} c_{ki}^* c_{lj} A_{kl} =$$

(*) Notemos que, se os elementos de C são reais, C é ortogonal visto que, por definição de matriz unitária, $C^{-1} = C^{\dagger}$ e como $C^{\dagger} = \tilde{C}^*$, se C é real, vem $C^{\dagger} = \tilde{C} = C^{-1}$ (A matriz ortogonal é pois um caso particular, digamos assim, de matriz unitária)

$$= \sum_{k,p} C_{ki}^* A_{kl} C_{lj}$$

C^{-1})_{ik}

Se $C_{ki}^* = C_{ik}^{-1}$, esta expressão pode escrever-se

$$(55) \quad \lambda_i \delta_{ij} = (C^{-1} A C)_{ij}$$

isto é

$$(56) \quad C^{-1} A C = \Lambda$$

Como a matriz C que diagonaliza a matriz hermitica A e' unitariamente unitária a igualdade $C_{ki}^* = C_{ik}^{-1}$ e' verificada e, portanto, os coeficientes C_{ki} que permitem exprimir as funções Ψ_i da nova base (onde A e' diagonal) em função das funções de base Ψ_i são os elementos da matriz C que diagonaliza A . Por outras palavras, quando diagonalizamos a matriz hermitica A representando um operador numa base qualquer, os elementos da matriz diagonal que se obtém são os valores próprios do operador e a matriz C que efectua a transformação de Semelhança ~~representa~~ e que e' constituída, como sabemos, pelos vectores próprios da matriz A — permiti-nos determinar as funções próprias do operador ~~na base~~ expressas em termos das funções de base Ψ_1, Ψ_2, \dots . Para o valor próprio λ_1 temos a função própria

$$\Psi_1 = C_{11} \Psi_1 + C_{21} \Psi_2 + \dots = \sum_K C_{K1} \Psi_K$$

e, de modo formal, para o valor próprio λ_k temos a função própria

$$\Psi_k = C_{1k} \Psi_1 + C_{2k} \Psi_2 + \dots = \sum_n C_{nk} \Psi_n$$

3. Observáveis e operadores.

- 3.1. A posição. Princípio das interferências.
- 3.2. Restrições às funções de onda, conservação da probabilidade de presença
- 3.3. Normalização numa caixa
- 3.4. A energia. Operador hamiltoniano.
- 3.5. A quantidade de movimento
- 3.6. O operador $-i\hbar \nabla$
- 3.7. O operador posição.
- 3.8. Observáveis e operadores. O exemplo das componentes do momento angular.

1. A posição. Princípio das interferências.

Para determinar os princípios fundamentais da nova Mecânica, consideremos primeiramente a mais simples das grandezas ligadas ao corpusculo material, a posição. O problema pode enunciar-se assim: se, num dado instante, conhecermos a forma $\psi(x, y, z, t)$ da onda de matéria, que poderemos dizer sobre a posição do corpusculo associado?

A resposta é relativamente fácil quando retomamos a análise einsteiniana das relações entre onda e corpusculo. Ao introduzir o conceito de fóton, Einstein fora levado a examinar qual o significado que convinha atribuir às ondas electromagnéticas; ora, do ponto de vista ondulatório, a energia contida num elemento de volume $d\tau = dx dy dz$ é proporcional à intensidade da onda nesse elemento de volume e, do ponto de vista corpuscual, tal energia exprime-se pelo número de fótons que aí se encontram. Einstein fora pois conduzido a admitir que a intensidade "global" da onda num elemento de volume é proporcional ao número de fótons aí presentes. No caso de uma onda portadora de um só fóton, diz-se naturalmente que essa intensidade "global" traduz a probabilidade de presença do fóton nesse elemento de volume e esse enunciado, que corresponde a considerar a intensidade da onda em cada ponto proporcional à densidade de probabilidade de presença do fóton nesse ponto, permite compreender em termos de fótons os fenómenos de interferência e de difracção.

Foi Max Born quem sugeriu a transcrição dessas ideias em Mecânica ondulatória. Pois que a onda brogliana está associada ao corpusculo material de forma análoga à da associação onda electromagnética - fóton, parece natural admitir que a intensidade da onda de matéria define a densidade de probabilidade de presença do corpusculo material. Todavia, introduzem-se nessa transcrição duas alterações significativas.

A primeira é puramente formal e resulta de que, ao contrário das ondas electromagnéticas, as ondas de matéria apresentam-se como funções complexas. Pois que uma densidade de probabilidade é uma grandeza real, a densidade de probabilidade de presença do corpusculo material será definida não sob a forma ψ^2 mas sob a forma $\psi\psi^*$ ou $|\psi|^2$, onde ψ^* é o complexo conjugado de ψ . Aliás, se f é uma função complexa,

$\psi\psi^* = |\psi|^2$ que é chamada geralmente a intensidade, o que significa que a terminologia usual permanece.

A segunda alteração é mais subtil e discutí-la-emos em pormenor quando examinarmos a interpretação física da teoria. Consiste em dizer que $|\psi|^2 d\tau$ é a probabilidade de localizar o corpusculo no elemento de volume $d\tau$, e não a probabilidade de que o corpusculo se encontre nesse elemento de volume. Tal linguagem anuncia que a nova Mecânica tem sequer a propõe descrever o "estado real" do sistema físico, mas apenas fazer previsões susceptíveis de verificação experimental. Por isso na Mecânica quântica usual, uma grandeza física é frequentemente chamada um observável.

Por isto enunciemos o chamado princípio das interferências:

Se representarmos por $\psi(x, y, z, t)$ a função de onda de uma partícula, a probabilidade de, no instante t , localizar a partícula no elemento de volume $d\tau$ (compreendido entre x e $x+dx$, y e $y+dy$ e z e $z+dz$) é proporcional a

$$(1) \quad \psi(x, y, z, t) \psi^*(x, y, z, t) dx dy dz = |\psi(x, y, z, t)|^2 d\tau$$

2. Restrições às funções de onda e conservação da probabilidade de presença

Para que este princípio seja aceitável é necessário que a probabilidade de localizar a partícula em qualquer elemento de volume do espaço deve ser igual a 1, pois que a partícula deve poder ser observada algumas. Temos, portanto, a condição

$$(2) \quad \iiint_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = 1$$

que não é satisfeita por todas as soluções da equação de Schrödinger. Portanto para as separar o significado físico do princípio das interferências, somos obrigados a restringir o conjunto das soluções da equação de Schrödinger aceitáveis como funções de onda.

Antes de mais, devemos considerar apenas as soluções da equação de Schrödinger que são tais que o integral (onde V simboliza a região em que a função é não nula)

$$(3) \quad \iiint_V |\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$$

tem um valor finito. Funções que gozam desta propriedade são ditas de quadrado sumável e, de facto, é-se levado a considerar em Mecânica quântica soluções que não

são, no sentido estrito do termo, de quadrado somável, nomeadamente ondas planas monocromáticas. Adiante discutiremos esse problema que deixamos de lado por agora.

Como as funções de onda são definidas como soluções da equação de Schrödinger que é linear, se ψ é solução dessa equação $\phi = C\psi$ será igualmente solução da mesma equação qualquer que seja o valor atribuído à constante C . Assim, qualquer solução da equação de Schrödinger é definida a menos de uma constante multiplicativa a priori indeterminada e, desde que se trate de uma função de quadrado somável, ψ , para a qual o integral (3) terá um certo valor finito A , basta-nos atribuir à constante multiplicativa o valor $C = A^{1/2}$ e considerar a função $\phi = A^{1/2}\psi$ para obter uma solução que satisfaz a condição (2).

Esta condição exprime simplesmente que a função de onda deve ser uma função normada mas é evidente que nem todas as soluções normadas servem como funções de onda. A densidade de probabilidade de localização $|\psi(x, y, z, t)|^2$ deve ter em cada instante e em cada ponto um valor bem definido, o que justifica a imposição de que a solução seja uniforme. Além disso deve ser uma função contínua, porque uma discontinuidade na densidade de probabilidade se poderia interpretar-se pela presença de uma "fonte" ou de um "sumidouro" de partículas. Enfim, deve tratar-se de uma função finita.

Ainda que nos limitemos a considerar soluções uniformes, contínuas, finitas e de quadrado somável, nem por isso podemos considerar como assegurada a coerência do princípio das interferências. Examinando mais de perto a condição (2), observa-se no primeiro membro um função de x, y, z, t integrada apenas nas variáveis espaciais, quer dizer, trata-se em princípio de uma função de t ; ora a esta grandeza é imposta a condição de ser igual a uma constante, a unidade, e tal condição só poderá ter sentido se o valor do integral definido for efectivamente independente de t .

Vamos demonstrar que assim é, em consequência do facto de ψ ser definida como solução da equação de Schrödinger. Na verdade, considerando essa equação

$$(4) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

e a equação complexa conjugada

$$(4) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + U \psi^* = -i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t}$$

multiplicamos a primeira por ψ^* , a segunda por ψ e subtraímos membro a membro

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) = i\hbar (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t})$$

quer dizer

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

Então, se definirmos um escalar ρ e um vector \vec{j} pelas expressões

$$(6) \quad \rho = \psi \psi^* \quad \vec{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)$$

a equação (5) escrevem-se à

$$(5') \quad \text{div } \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Equações desta forma encontram-se em Física clássica, por exemplo em Hidrodinâmica, e ρ representa então a densidade de um fluido de que \vec{j} é o fluxo, quer dizer, o produto $\rho \vec{v}$ da densidade pela velocidade local; nesse caso, (5') exprime a conservação da massa e é dita uma equação de continuidade. Aqui, ρ continuará a ser interpretado como uma densidade — uma densidade de probabilidade — e é natural considerar \vec{j} como um fluxo de probabilidade; a equação afirma o carácter conservativo de um "fluido" fictício de probabilidades, cuja densidade é $\rho = \psi \psi^*$ e cuja velocidade local tem o valor

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

Este fluido fictício foi introduzido por Madelung, logo nos começos da Mecânica ondulatória e é chamado o fluido de Madelung. Verifica-se imediatamente que para que a definição da velocidade local (ou a do valor do fluxo) do fluido de Madelung seja fisicamente aceitável, não é suficiente impor as soluções da equação de Schrödinger as restrições precedentemente consideradas, é ainda necessário que as derivadas das funções de onda sejam também finitas, uniformes e contínuas.

A equação (5) ou (5'), juntamente com as restrições matemáticas que caracterizam as funções de onda permitem demonstrar facilmente que um integral da forma (3) é, na verdade, independente de t . Com efeito, integremos (5') no volume V em que

a função ψ é não nula:

$$\iiint_V \operatorname{div} \vec{j} \, dV + \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} \, dV = 0$$

Utilizando o teorema de Gauss para transformar o primeiro integral, e invertendo a ordem das operações no segundo, vem

$$\iint_S j_n \, dS + \frac{d}{dt} \iiint_V \rho \, dV = 0$$

onde S é a superfície que limita V e j_n a projecção de \vec{j} sobre a normal orientada de S em cada ponto. Graças a (6) podemos igualmente escrever

$$\frac{i\hbar}{2m} \iint_S (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi)_n \, dS + \frac{d}{dt} \iiint_V |\psi|^2 \, dV = 0$$

Ora, por hipótese, $\psi = 0$ no exterior de V , e como ψ deve ser contínua, a função será necessariamente nula em S ; por consequência, o primeiro integral é nulo, e vem

$$(8) \quad \frac{d}{dt} \iiint_V |\psi|^2 \, dV = 0 \quad \text{ou} \quad \iiint_V |\psi|^2 \, dV = \text{constante},$$

quer dizer, o valor do integral é efectivamente independente de t . Assim se a função de onda for normalada no instante inicial (o que é, em geral, pressuposto) permanecerá normalada em qualquer instante ulterior por imposição da própria equação de Schrödinger.

Este raciocínio supõe implicitamente que o domínio V onde a função ψ é não nula é finito. Se assim não for, o problema complica-se: dado que a superfície S que limita V tende para infinito como r^2 (onde r é, por exemplo, a distância à origem das coordenadas) o integral do fluxo através de S continuará a anular-se desde que ψ tenda para zero no infinito com suficiente rapidez — digamos, mais rapidamente que $1/r$. Nesse caso trata-se ainda de funções de quadrado somável, no sentido considerado acima, e a conclusão precedente permanece.

A Mecânica ondulatória considera, todavia, funções de onda que nem sequer tendem para zero no infinito, em particular as ondas planas monocromáticas

$$(9) \quad \psi(\vec{r}, t) = a e^{\frac{i}{\hbar} (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} \rightarrow$$

cujas amplitude a é constante. É claro que tais ondas são apenas a extrapolação de

situação física real, à qual corresponde mais precisamente um grupo de ondas quase monocromático que é uma função de quadrado somável. Mas a utilização de ondas do tipo (9) não só simplifica muitíssimo o cálculo como permite descrever adequadamente o comportamento de uma partícula (ou um feixe de partículas) com energia E e quantidade de movimento \vec{p} bem conhecidas. Verifica-se sem dificuldade que uma tal onda define uma densidade de probabilidade de presença com o valor constante $\rho = a^2$ e um vector fluxo tendo o mesmo valor $\vec{j} = a^2 \vec{p}/m$ em todos os pontos do espaço. A função não é de quadrado somável mas, para fixar o valor da amplitude quando tal se revelar necessário, poderemos considerá-la normalizada em δ , essa normalização sendo aliás conservada no tempo. Tudo se passa afinal como se uma tal onda descrevesse a situação resultante da presença de uma "fonte" de partículas de débito constante situada em $-\infty$ e de um "sumidouro" correspondente situado em $+\infty$, o qual asseguram a existência de uma densidade e de um fluxo constantes através do espaço.

3. Normalização numa caixa

Por vezes, para poder considerar ondas do tipo (9) como sendo de quadrado somável utiliza-se o artifício que consiste em restringir o seu domínio de existência a uma região finita do espaço, por exemplo um cubo de aresta L centrado na origem. Então a norma de ψ tem o valor

$$N(\psi) = \iiint_{-L/2}^{+L/2} |\psi|^2 dx dy dz = \iiint_{-L/2}^{+L/2} a^2 dx dy dz = a^2 L^3$$

e a função estará normalizada se escolhermos $a^2 = L^{-3}$, quer dizer

$$(9') \quad \psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$$

Diz-se então que a função foi "normalizada numa caixa" — neste caso particular, e por razões de simplicidade, numa caixa cúbica, mas pouco importa.

Claro está que uma tal caixa não existe fisicamente e é considerada por razões de pura conveniência. Mas como as dimensões da caixa são indiferentes para

resultado pretendido, a aresta L pode ser tomada tão grande quanto nos aprouver desde que se mantenha finita; na atribuição-lhe um valor astronómico, parece óbvio que as propriedades de um micro-sistema não serão afectadas de forma significativa por paredes situadas a tal distância.

O argumento é forte mas não basta para solucionar o problema, porque, se restringirmos a função a um domínio finito, as condições de continuidade exigem que a função se anule nas fronteiras desse domínio, enquanto se verifica que uma onda do tipo (9) não é nula em nenhum ponto do espaço. Existem, de facto, soluções da equação de Schrödinger que satisfazem essa condição (teremos ocasião de as estudar) mas já não se trata de ondas planas monocromáticas.

A réplica consiste em dizer que, de qualquer modo, a caixa é puramente fictícia e só pode ser considerada enquanto se admite que a sua presença não influe seriamente no comportamento da partícula e, em consequência, não parece indispensável impor que a onda satisfaça tal condição numa superfície sem qualquer existência física. Podemos, assim, atribuir-lhe uma certa liberdade na definição das condições que a onda deve satisfazer sobre as paredes da caixa ^{cond. nos limites que têm que existir para uma eq. def.} e, em vez de considerar a exigência habitual de continuidade, impor as chamadas "condições aos limites periódicas": sobre pontos homólogos das faces opostas do cubo, a função ψ (e, acessoriamente, a sua derivada normal à parede considerada) devem ter o mesmo valor em qualquer instante.

É fácil verificar que as condições aos limites periódicas são satisfeitas por funções do tipo (9) mas que implicam a redução dos valores possíveis de \vec{p} a um conjunto discreto. Por exemplo, a exigência de que ψ tenha valores iguais em pontos correspondentes dos planos $x = L/2$ e $x = -L/2$ traduz-se pela equação

$$e^{\frac{i}{\hbar}(t_x L + t_y y + t_z z - Et)} = e^{\frac{i}{\hbar}(-t_x L + t_y y + t_z z - Et)}$$

quer dizer

$$e^{\frac{i}{\hbar} t_x L} = 1$$

equação que só pode ser satisfeita se o argumento da exponencial imaginária for

igual a um múltiplo inteiro de 2π . Em consequência, os valores de k_x devem restringir-se ao conjunto discreto

$$(10) \quad k_x = \frac{n_x \pi}{L}$$

onde n_x é um número inteiro. Conclusões análogas são válidas para k_y e k_z , donde se segue que as ondas planas monocromáticas normalizadas num cubo de aresta L e satisfazendo as condições aos limites periódicos se escrevem

$$(11) \quad \psi = L^{-3/2} e^{i \frac{2\pi}{L} (n_x x + n_y y + n_z z) - \frac{i}{\hbar} E t}$$

→ as ondas planas monocromáticas (normalizadas num cubo) são as ondas estacionárias

e, visto que deve ser $E = p^2/2m$, vem ainda

$$(12) \quad E = \frac{2\pi^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

4. A energia. O operador hamiltoniano

Após esta longa análise consagrada à grandeza posição, quer dizer, ao princípio das interferências e às suas consequências, vamos estudar a grandeza ou o observável energia, de que a Física clássica nos ensinou a importância. Trata-se de saber que informação respeitante à energia de uma partícula pode ser obtida do conhecimento da respectiva função de estado.

Segundo a relação de Planck-Einstein-de Broglie, $E = \hbar \omega$, um corpúsculo de energia constante E deve estar associado a uma onda de frequência ω bem definida, isto é, uma onda de matéria monocromática. Portanto, os estados em que uma partícula tem uma energia definida correspondem às soluções monocromáticas da respectiva equação de Schrödinger, e pode tratar-se o problema procurando as soluções da equação que sejam da forma geral

$$(13) \quad \psi(x, y, z, t) = u(x, y, z) e^{-2\pi i \nu t} = u(x, y, z) e^{-i E t / \hbar}$$

onda monocromática não necessariamente plana: $u(x, y, z)$

Verifica-se imediatamente — a conclusão já é, aliás, conhecida — que os valores de E e as funções $u(x, y, z)$ correspondentes são coterminados pela equação

$$(14) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u + V u = E u$$

na qual figura um potencial V independente do tempo.

Mas o problema pode ser abordado de forma diferente e, em princípio, mais geral, considerando a equação de Schrödinger com um potencial independente do tempo (condição necessária para que a energia possa ter um valor constante)

$$(15) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x, y, z, t) + V(x, y, z) \psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t}$$

e procurando uma solução que seja da forma

$$(16) \quad \psi(x, y, z, t) = u(x, y, z) f(t)$$

Ao proceder assim estamos a utilizar uma das técnicas mais poderosas de integração das equações às derivadas parciais, que é o método de separação de variáveis. De facto, tendo em conta (16), a equação de Schrödinger (15) pode escrever-se

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 u(x, y, z)}{u(x, y, z)} + V(x, y, z) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt}$$

e constata-se que, no primeiro membro figura uma expressão em x, y, z , no segundo membro uma expressão em t . Como se trata de variáveis independentes, os dois membros só poderão efectivamente ser iguais se tiverem ambos o mesmo valor constante, o qual tem as dimensões de uma energia e simbolizamos por E . Por consequência, vem

$$(17) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 u(x, y, z)}{u(x, y, z)} + V(x, y, z) = E \quad \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E$$

a primeira destas equações coincidindo com (14) e a segunda integrando-se imediatamente para dar

$$f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

de modo que somos de novo levados a considerar funções de onda do tipo (13), isto é, ondas monocromáticas.

Assim os valores possíveis de $E = \text{constante}$ são definidos pela equação (14), a qual se pode igualmente escrever

$$(14') \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] u(x, y, z) = E u(x, y, z),$$

o que significa que os valores possíveis de E e as funções $u(x, y, z)$ correspondentes não são senão os valores próprios e as funções próprias do operador H

(18)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

chamado o operador hamiltoniano. De um modo geral, o operador hamiltoniano é definido sob esta forma quer V contenha ou não t como argumento, dizendo-se no segundo caso que o operador hamiltoniano é independente do tempo. Em qualquer caso, o operador hamiltoniano pode ser utilizado para escrever a própria equação de Schrödinger sob a forma condensada,

(19)

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

Nesta linguagem diremos que, quando o operador hamiltoniano é independente do tempo, a equação de Schrödinger possui soluções do tipo (13), as quais são definidas pela condição de E ser um valor próprio desse operador H e $\psi(x, y, z)$ ser uma função própria correspondente a esse valor próprio. Soluções desse tipo são ditas soluções estacionárias (diz-se também que determinam o estado estacionário) e vê-se que, não só lhes correspondem valores constantes da energia, mas também permitem a definir uma densidade e um fluxo de probabilidade de presença que são independentes do tempo.

Teremos ocasiões de calcular os valores e funções próprias do ~~operador~~ operador hamiltoniano — por abuso de linguagem fala-se, muitas vezes, dos "valores e funções próprias da energia", pois que o operador hamiltoniano corresponde num certo sentido à energia — para alguns sistemas fisicamente importantes, como o átomo de hidrogénio ou o oscilador harmónico. Verificaremos então que os valores próprios assim calculados coincidem com os níveis de energia desses sistemas que são medidos no laboratório. Mas nem por isso diremos que os valores próprios do operador hamiltoniano são os valores possíveis da energia do sistema; a semelhança do que fizemos no caso da posição, contentar-nos-emos em dizer que tais valores próprios são os resultados possíveis de uma medida da energia do sistema. Quanto às respectivas funções próprias, haverá de ver que elas permitem calcular as probabilidades de obter, como resultado de uma medida da energia, este ou aquele valor próprio.

Conven acrescentar um reparo importante a propósito da escrita do operador hamiltoniano. Se partirmos da função hamiltoniana clássica em coordenadas cartesianas

$$(20) \quad H_0 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z, t)$$

e se nela substituirmos as componentes da quantidade de movimento por operadores diferenciais, de acordo com a correspondência

$$(21) \quad p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad p_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad p_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

ao mesmo tempo que as coordenadas de posição são substituídas pelos operadores multiplicativos

$$(22) \quad x \rightarrow x \quad y \rightarrow y \quad z \rightarrow z$$

obtemos uma maneira de definir formalmente o operador hamiltoniano quântico a partir da função hamiltoniana clássica.

Por ora, esta conclusão surge apenas como uma espécie de coincidência, mas seremos conduzidos a atribuir-lhe um significado muito mais profundo. Tal como a medida da energia foi relacionada com as funções e valores próprios do operador hamiltoniano, seremos levados a relacionar a medida da quantidade de movimento com as funções e valores próprios do operador (21), assim como seremos conduzidos a exprimir o resultado de uma medida da posição (princípio das interferências) através das funções e valores próprios do operador (22). Finalmente, a medida de qualquer grandeza faremos corresponder um operador, o qual será definido por uma regra semelhante à que permite passar da função hamiltoniana clássica ao operador hamiltoniano quântico.

5. ~~Quantidade de movimento~~ A quantidade de movimento

Para determinar as relações entre a função de onda e a posição do corpúsculo ou, melhor, os resultados mensuráveis da medida da posição do corpúsculo, servimo-nos da analogia com o problema óptico correspondente, o que equivale a dizer que reconhecemos a análise einsteiniana das relações entre onda electromagnética e fóton. Essa identi-

dade profunda dos problemas do dualismo onda corpúsculo para a matéria e para a luz vai de novo ser-nos útil para discutir a medida da quantidade de movimento de uma partícula em Mecânica ondulatória. Pois que a relação de de Broglie

$$\lambda = h/p \quad \text{ou, mais geralmente, } \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

estabelece uma correspondência entre p e λ (ou, mais geralmente, entre \vec{p} e \vec{k}) quem diz medir a quantidade de movimento diz medir o comprimento de onda. Vamos portanto lembrar, aliás em moldes muito esquemáticos, como se procede para determinar o comprimento de onda de um fóton.

Seja um trem de ondas luminoso que, para simplificar, é suposto ser apenas função de x e que representaremos por $f(x,t)$. Para medir o comprimento de onda do fóton associado, fa-lo-emos atravessar um prisma, ou uma rede, ou um espectrómetro — qualquer dispositivo capaz de decompor o trem de ondas inicial em trens de ondas "parciais", a cada um dos quais corresponde um valor de λ bem determinado. Então, quando localizarmos o fóton num desses trens de ondas (e ele será seguramente localizado num desses trens de ondas) atribuir-lhe-emos sem hesitação o comprimento de onda correspondente.

As possibilidades de previsão do resultado de uma medida de λ serão, assim relativamente fracas: saberemos dizer a priori que esse resultado será um dos comprimentos de onda dos trens de onda "parciais", o que significa que só saberemos ver um conjunto de resultados possíveis da medida de λ . De facto, sabemos acrescentar uma informação importante: poderemos calcular a probabilidade que corresponde a cada um desses resultados possíveis, que é a probabilidade de localizar o fóton no respectivo trem de ondas "parcial" e, portanto, é proporcional à intensidade global desse trem de ondas. Para considerar um exemplo simples, se a intensidade global do trem de ondas que corresponde a $\lambda = \lambda_1$ é tripla da do trem de ondas que corresponde a $\lambda = \lambda_2$, devemos dizer que a probabilidade de que o resultado da medida seja λ_1 é três vezes maior do que a probabilidade de que esse resultado seja λ_2 . A teoria da série ou do integral de Fourier permite calcular comodamente essas probabilidades mas, por ora, insistiremos sobretudo no

facto de que a precisão do resultado da medida do comprimento de onda (como acontece para a medida da posição) se exprime por um conjunto de valores possíveis afectados de certas probabilidades.

Transcrevendo estas conclusões para o problema da medida da quantidade de movimento de uma partícula material, diremos que uma tal medida pressupõe a decomposição da onda brogliana em trens de ondas "parciais" nos quais correspondem valores de p bem determinados. Supomos, para simplificar, que o sistema se encontra encerrado numa caixa de dimensão L e limitamo-nos a considerar um problema unidimensional. Então, segundo (10), os valores possíveis de p restringir-se-ão ao conjunto discreto

$$(23) \quad p_n = \frac{nh}{L} = \frac{2\pi n\hbar}{L}$$

as funções ϕ_n correspondentes sendo, de acordo com (11)

$$(24) \quad \phi_n = \frac{c_n}{\sqrt{L}} e^{i p_n x / \hbar} = \frac{c_n}{\sqrt{L}} e^{2\pi i n x / L}$$

$\Psi \xrightarrow{\Delta.M} \sum_n \phi_n$

os c_n são definidos a partir da forma particular da f. de estado Ψ que temos, e tb tal que $\sum |c_n|^2 = 1$ pois assim $|c_n|^2$ serão = (e não ∞) as probab.

O factor $1/\sqrt{L}$ foi introduzido por razão de pura conveniência e não tem, a priori, qualquer significado; o ponto importante é que os coeficientes c_n que figuram em (24) são independentes de x , e que as ondas ϕ_n não devem ser consideradas normalizadas porque os valores dos c_n serão fixados juntamente pela decomposição da onda de matéria "inicial" $\Psi(x)$ em termos de funções do tipo (24).

Portanto, os valores possíveis do resultado de uma medida da quantidade de movimento são os valores (23) e as probabilidades correspondentes $P(p_n)$ são proporcionais às intensidades das respectivas ondas $\phi_n \rightarrow$ por analogia com o caso do fotoe.

$$(25) \quad P(p_n) \propto \int_{-L/2}^{L/2} |\phi_n|^2 dx = \frac{|c_n|^2}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dx \quad \text{quer dizer} \quad P(p_n) \propto |c_n|^2$$

e trata-se de determinar os valores dos coeficientes c_n que intervêm na decomposição de uma onda $\Psi(x)$ em ondas da forma (24). conclui-se depois que a probab. é proporc. ao quadrado dos coef. da decomposição Ψ nas funções (24)

Ora, o teorema de Fourier diz-nos que qualquer função regular $\Psi(x)$ pode ser expressa num intervalo L pelo desenvolvimento em série

$$(26) \quad \Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_n c_n e^{2\pi i n x / L}$$

os coeficientes c_n sendo dados pela integral definida

$$(27) \quad c_n = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{-L/2}^{+L/2} \psi(x) e^{-2\pi i n x / L} dx$$

Conclui-se que as probabilidades $P\{p_n\}$ terão ~~um valor~~ ~~proporcional~~ os valores

$$(28) \quad P\{p_n\} \propto |c_n|^2 \quad P\{p_n\} = A |c_n|^2 \Leftrightarrow P\{p_n\} = \frac{A}{L} \left| \int_{-L/2}^{+L/2} \psi(x) e^{-2\pi i n x / L} dx \right|^2 = A |c_n|^2$$

onde A é uma constante de proporcionalidade que vai ser determinada pela exigência de que as probabilidades correspondentes a todos os valores de p_n possíveis seja igual a 1. Ora temos

$$\int_{-L/2}^{+L/2} \psi \psi^* dx = \int_{-L/2}^{+L/2} \sum_n \frac{c_n}{\sqrt{L}} e^{2\pi i n x / L} \sum_{n'} \frac{c_{n'}^*}{\sqrt{L}} e^{-2\pi i n' x / L} dx = \sum_{nn'} c_n c_{n'}^* \int \frac{e^{2\pi i (n-n') x / L}}{L} dx = \sum_{nn'} c_n c_{n'}^* \delta_{nn'} = \sum_n |c_n|^2$$

quer dizer

$$\int_{-L/2}^{+L/2} \psi \psi^* dx = \sum_n \frac{P\{p_n\}}{A}$$

Assim, se a função de estado estiver normalizada, como convém, o integral que figura no primeiro membro tem o valor unidade, e para que seja satisfeita a condição $\sum_n P\{p_n\} = 1$ devemos tomar $A = 1$. Podemos pois concluir que os resultados da medida de p (supondo a partícula encerrada numa caixa) são os valores p_n dados

por (23), as probabilidades correspondentes sendo os números $|c_n|^2$ definidos como os quadrados dos coeficientes da ^{decomposição da} função de estado normalizada segundo as funções

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{2\pi i n x / L}$$

ou ainda

$$(29) \quad P\{p_n\} = |c_n|^2 \quad \psi(x) = \sum_n \frac{c_n}{\sqrt{L}} e^{2\pi i n x / L} \quad \leftarrow$$

Este resultado generaliza-se imediatamente ao caso tridimensional correspondente. Diremos então que os resultados possíveis de uma medida de \vec{p} são os vectores de componentes

$$(30) \quad p_x = \frac{h_x h}{L} \quad p_y = \frac{h_y h}{L} \quad p_z = \frac{h_z h}{L}$$

onde h_x, h_y e h_z são três números inteiros. As probabilidades correspondentes $P\{\vec{p}_n\}$

serão dadas pelo quadrado do módulo dos coeficientes do desenvolvimento da função de estado $\psi(x, y, z)$, normalizada em L^3 , segundo as ondas planas ϕ_{k_x, k_y, k_z} igualmente normalizadas em L^3 , quer dizer

$$(31) \quad \mathcal{P}\{\vec{k}_{k_x, k_y, k_z}\} = |c_{k_x, k_y, k_z}|^2 \quad \text{com} \quad \psi(x, y, z) = \sum_{k_x, k_y, k_z} c_{k_x, k_y, k_z} \frac{e^{\frac{2\pi i}{L}(k_x x + k_y y + k_z z)}}{L^{3/2}}$$

o que implica

$$(32) \quad \mathcal{P}\{\vec{k}_{k_x, k_y, k_z}\} = \frac{1}{L^3} \left| \iiint_{-L/2}^{L/2} \psi(x, y, z) e^{-\frac{2\pi i}{L}(k_x x + k_y y + k_z z)} dx dy dz \right|^2$$

No caso em que não se faz intervir a normalização na caixa, consideraremos que as ondas planas estão normalizadas em δ . Retomando o caso unidimensional, qual quer valor de p será, então, um resultado possível da medida da quantidade de movimento e o quadrado do módulo do coeficiente $c(p)$ da decomposição da função de estado $\psi(x)$ segundo as ondas planas $\phi(p)$ será a densidade de probabilidade correspondente a esse valor de p . Assim se escrevermos

$$(33) \quad \psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(p) \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi}} dp \quad \text{e, portanto,} \quad c(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi}} dx$$

$|c(p)|^2$ será a densidade de probabilidade atribuída ao valor p . A probabilidade $\mathcal{P}\{p, p+dp\}$ de observar a partícula com uma quantidade de movimento compreendida entre p e $p+dp$ é, por consequência

$$(34) \quad \mathcal{P}\{p, p+dp\} = |c(p)|^2 dp = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-\frac{ipx}{\hbar}} dx \right|^2 \frac{dp}{2\pi}$$

A extensão ao caso tridimensional conduz a afirmar que os coeficientes $c(k_x, k_y, k_z)$ são definidos sob a forma

$$(35) \quad \psi(x, y, z) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} c(k_x, k_y, k_z) \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(k_x x + k_y y + k_z z)}}{(2\pi)^{3/2}} dk_x dk_y dk_z$$

quer dizer

$$(36) \quad c(k_x, k_y, k_z) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z) \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}(k_x x + k_y y + k_z z)}}{(2\pi)^{3/2}} dx dy dz$$

e a probabilidade de medir um valor da quantidade de movimento compreendido

entre \vec{p} e $\vec{p} + d\vec{p}$ terá o valor

$$(37) \quad \mathcal{P}(\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p}) = \left| \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z) e^{-\frac{i(n_x x + n_y y + n_z z)}{\hbar}} dx dy dz \right|^2 \frac{dn_x dn_y dn_z}{8\pi^3}$$

6. O operador $-i\hbar \nabla$

O nosso propósito é, agora, exprimir as conclusões precedentes sob uma forma mais abstracta, que é essencial para o desenvolvimento da teoria, e, a fim de não obsecar a análise com complicações matemáticas, começaremos por considerar o problema unidimensional de uma função de onda $\psi(x)$ contida numa "caixa" de comprimento L .

De acordo com as relações (20), fazamos então corresponder à grandezza p_x um operador P_x

$$(20') \quad p_x \rightarrow P_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

e escrevamos a equação dos valores próprios deste operador

$$(38) \quad P_x \phi = p_x \phi \quad \text{ou} \quad -i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial x} = p_x \phi$$

onde p_x simboliza o valor próprio e ϕ as funções próprias. A integração formal desta equação é imediata e conduz a escrever

$$(39) \quad \phi = a e^{i p_x x / \hbar}$$

onde a é uma constante de integração e p_x pode a priori ter qualquer valor real. A cada valor próprio corresponde uma só função própria e trata-se, por isso, de um espectro não degenerado. No caso que estamos considerando é, todavia necessário ter em conta a "presença" da caixa, a qual permite normalizar as funções próprias e conduz as restrições os valores próprios possíveis do operador P_x

$$(40) \quad p_{nx} = \frac{n_x \hbar}{L}$$

$$(41) \quad \phi_{nx} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{2\pi i n_x x / L}$$

Verifica-se imediatamente que os valores próprios do operador P_x são justamente os valores que encontramos acima como resultados possíveis de uma

medida da quantidade de movimento no caso unidimensional; quanto às respectivas funções próprias (normalizadas), constata-se que são tais que a probabilidade de que a medida conduza a obter o valor próprio p_{nx} é dada pelo quadrado do módulo do coeficiente c_{nx} definido pela decomposição (a função de estado ψ estando normalizada)

$$(42) \quad \psi(x) = \sum_n c_{nx} \varphi_{nx}(x)$$

Assim, podem sintetizar-se as conclusões precedentes afirmando que os resultados possíveis de uma $\$$ medida de p_x são os valores próprios do operador $P_x = -i\hbar \partial/\partial x$, as respectivas probabilidades sendo os quadrados dos módulos da decomposição da função de estado normalizada segundo as funções próprias desse operador.

O mesmo se pode dizer, mutatis mutandis, a propósito dos operadores P_y e P_z , que correspondem às componentes p_y e p_z da quantidade de movimento clássica

$$(43) \quad p_y \rightarrow P_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad p_z \rightarrow P_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

e o conjunto dos três operadores P_x, P_y, P_z definem o operador vectorial \vec{P}

$$(44) \quad \vec{p} \rightarrow \vec{P} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \text{grad} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

correspondente ao vector clássico quantidade de movimento. Quando se considera a presença de uma caixa cúbica de aresta L , a equação dos valores próprios de \vec{P} (onde \vec{f} representa agora um valor próprio vectorial) que se escreve

$$(45) \quad \vec{P} \psi = \vec{f} \psi \quad \text{ou} \quad -i\hbar \nabla \psi = \vec{f} \psi$$

tem os valores próprios e as funções próprias (normalizadas)

$$(46) \quad \vec{f}_{n_x n_y n_z} = \left(\frac{n_x \hbar}{L}, \frac{n_y \hbar}{L}, \frac{n_z \hbar}{L} \right) \quad \phi_{n_x n_y n_z} = \frac{e^{\frac{2\pi i}{L}(n_x x + n_y y + n_z z)}}{L^{3/2}}$$

que tinhamos sido levados a introduzir em (30) e (31).

Quando não se recorre ao artifício de introduzir uma caixa fictícia, a equação (45) admite como valores próprios todos os valores de \vec{f} . As funções próprias correspondentes (normalizadas em δ , pois que se trata de um espectro contínuo) são

$$(47) \quad \phi(p_x, p_y, p_z, x, y, z) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)}$$

e, decompondo a função de estado $\psi(x, y, z)$ em termos das funções próprias, vem

$$(48) \quad \psi(x, y, z) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} c(p_x, p_y, p_z) \phi(p_x, p_y, p_z, x, y, z) dp_x dp_y dp_z$$

que, tendo em conta (47), não é senão a equação (35). Assim, o quadrado do módulo do coeficiente $c(p_x, p_y, p_z)$ da decomposição da função de estado normalizada segundo as funções próprias do operador \vec{P} é a densidade de probabilidade de medida do valor próprio $\vec{p} \equiv (p_x, p_y, p_z)$.

7. O operador posição

~~Assim~~ Para exprimir os resultados formais da medida da energia fomos levados a considerar a equação aos valores próprios de um certo operador, o operador hamiltoniano, que se pode definir formalmente introduzindo na expressão clássica da energia as substituições $p_x \rightarrow P_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, ..., $x \rightarrow X = x$, ...; as equações aos valores próprios destes operadores P_x, P_y, P_z revelaram-se úteis para exprimir de uma forma simples as previsões do resultado de uma medida da quantidade de movimento. Vamos agora demonstrar que uma conclusão análoga vale para a grandeza posição, quer dizer, que é possível traduzir o princípio das interrelações por meio das funções e valores próprios do operador $\vec{R}x \equiv (x, y, z)$.

Por razão de simplicidade, comecemos por considerar o problema unidimensional. A equação aos valores próprios do operador x tem, então, a forma

$$(49) \quad x \varphi(x', x) = x' \varphi(x', x)$$

onde x' é um valor próprio e estamos implicitamente a supor que se trata de um espectro contínuo; esta equação pode igualmente escrever-se

$$(x - x') \varphi(x', x) = 0$$

e vê-se que $\varphi(x', x)$ é uma função não nula (por definição de função própria!) que só será diferente de zero para $x = x'$. Temos, em consequência

$$(50) \quad \varphi(x', x) = \delta(x - x')$$

e diremos que as funções próprias do operador x são as "funções" $\delta(x - x')$ de Dirac para qualquer valor de x' (espectro contínuo). Tais funções próprias conti-

tem uma base que é, de facto, ortonormada visto que

$$\int \delta(x-x') \delta(x-x'') dx = \delta(x'-x'')$$

Por outro lado, é lícito escrever

$$(51) \quad \psi(x) = \int \psi(x') \delta(x-x') dx'$$

o que significa que $\psi(x')$ é o coeficiente da decomposição da função $\psi(x)$ segundo as funções próprias do operador $X \equiv x$ que corresponde à função $\delta(x-x')$, quer dizer, que corresponde ao valor próprio x' . Portanto, se olharmos $\psi(x)$ como uma função normalizada, e se introduzirmos o mesmo princípio que se revelou eficaz no caso da quantidade de movimento, teremos levado a considerar $|\psi(x')|^2$ como a densidade de probabilidade de medida do valor x' da posição; por outras palavras, a probabilidade de localizar a partícula no intervalo compreendido entre x e $x+dx$ terá o valor

$$(52) \quad P\{x, x+dx\} = |\psi(x)|^2 dx$$

Verificamos, assim, que os princípios induzidos a propósito da medida da quantidade de movimento permitem, quando aplicados ao caso da medida da posição, reformular o princípio das interferências num quadro formal bastante mais vasto.

A extensão ao caso tridimensional é imediata. A grandeza posição faz-se corresponder o operador

$$(53) \quad \vec{r} \equiv \vec{r}x \equiv (xx, yy, zz)$$

que tem como valores e funções próprias

$$(54) \quad r' \equiv (x, y, z) \quad ; \quad \delta(\vec{r}-\vec{r}') \equiv \delta(x-x') \delta(y-y') \delta(z-z')$$

A probabilidade de observar a partícula no paralelepípedo elementar de que são vértices opostos são a ponto $\vec{r} \equiv (x, y, z)$ e $\vec{r} + d\vec{r} \equiv (x+dx, y+dy, z+dz)$, no instante em que a função de estado se escreve $\psi(x, y, z)$ será

$$(55) \quad P\{x, y, z, x+dx, y+dy, z+dz\} = |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$$

em perfeito acordo com o princípio das interferências

8. Observáveis e operadores. O exemplo das componentes do momento angular

As conclusões que acabámos de obter são extremamente importantes, quer pelo seu interesse próprio quer pelas sugestões que encerram. Vamos ~~revisar~~ recapitulá-las rapidamente.

Começamos por introduzir o princípio das interferências, que conduzia a atribuir à posição da partícula todo um conjunto de valores possíveis, aos quais está afectada uma densidade de probabilidade proporcional a $|\psi|^2$. Trata-se, assim, de um resultado profundamente alheio às concepções da Mecânica clássica, para a qual o conhecimento do estado inicial do sistema e das condições de evolução permite atribuir ao resultado de uma medida da posição, em qualquer instante ulterior, um valor fixado sem ambiguidade.

Em seguida, a análise do problema da medida da energia levou-nos a considerar um certo operador diferencial, o operador hamiltoniano, cujos valores próprios são os valores possíveis da energia. A introdução de um operador é algo de totalmente novo, apesar de tudo, verifica-se a permanência de uma analogia física essencial com o caso da posição: tal como acontecia à posição, à grandeza energia não é atribuído um valor determinado mas todo um conjunto de valores possíveis. Por razões pedagógicas, não falámos das probabilidades que devem ser atribuídas aos diversos resultados possíveis da medida da energia mas, intuitivamente, é de crer que a teoria saiba calcular esses valores.

De facto, quando abordámos o estudo da grandeza quantidade de movimento, constatámos que os resultados obtidos se exprimiam muito comodamente considerando, de novo, um operador — o "operador quantidade de movimento" — e admitindo, como no caso da energia, que os resultados possíveis da medida são os valores próprios desse operador. Mais ainda, sabíamos calcular as probabilidades correspondentes a esses resultados possíveis como os quadrados dos módulos dos coeficientes da decomposição da função de estado (normalizada) segundo as funções próprias do operador. A técnica de cálculo é diferente mas a formulação física

é paralela à que encontramos na análise da medida da posição.

Ora tínhamos observado que o operador hamiltoniano, que deduzimos da equação de Schrödinger, se pode obter, formalmente, a partir da função hamiltoniana clássica, escrita em coordenadas cartesianas, substituindo as componentes p_k da quantidade de movimento pelos operadores $P_k \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}$ e as coordenadas x_k pelos operadores multiplicativos $x_k x$. Foram estes mesmos operadores P_k que se impuseram no estudo da medida da quantidade de movimento e, como as coincidências são sempre suspeitas, perguntámo-nos, naturalmente, se os operadores $x_k x$ não estariam, de forma semelhante, relacionados com a medida da posição.

Um talento simples mostrou-nos que, na verdade, assim era, e o conteúdo do princípio das interferências integrou-se no esquema operatorial que se vinha a delinear. Sabemos, pois, que no caso da quantidade de movimento, da posição e, implicitamente, da energia, a previsão do resultado de uma medida corresponde a considerar todo um conjunto de valores, que são os valores próprios de um determinado operador, as probabilidades respectivas sendo o quadrado do módulo dos coeficientes da decomposição da função de estado normalizada segundo as funções próprias desse operador.

Surge então a questão de saber se o mesmo esquema formal não será válido para a previsão dos resultados das medidas de qualquer outra grandeza física — de qualquer outro "observável", como é hábito dizer. Assim, a qualquer grandeza clássica corresponderia, em mecânica quântica, um operador, cujos valores próprios seriam os resultados possíveis da medida e cujas funções próprias permitiriam o cálculo das respectivas probabilidades. Mas, se é assim, e tudo leva a crer que assim é, resta em aberto o problema de definir quais os operadores que convém atribuir aos diversos observáveis.

A técnica que permitiu obter o operador hamiltoniano quântico da função hamiltoniana clássica dá uma sugestão para solucionar o problema: tratar-se-ia de substituir na expressão clássica da grandeza considerada, escrita em termos das componentes p_k ~~de~~ da quantidade de movimento e

das coordenadas cartesianas q_k , respectivamente pelo operador diferencial $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}$ e pelo operador multiplicativo q_k (" q_k vezes"). Assim, introduzir-se-ia um operador correspondente a cada grandeza física clássica e o esquema formal esboçado acima, baseado no binómio observáveis-operadores, poderia ser levado avante.

Estas sugestões revelam-se, de facto, excelentes e foi a partir delas que se revelou possível desenvolver a Mecânica quântica. Teremos ocasião, mais adiante, de formalizar este ponto de vista mas, desde já, para verificar a sua fecundidade, vamos tratar um exemplo de aplicação destas ideias que é simples e importante: o caso das componentes do momento angular. Ao contrário do que sugere a Mecânica clássica, a teoria de Bohr-Sommerfeld ensinava-nos que as componentes do momento angular nunca devem ser observadas senão com um valor ~~numérico~~ pertencente a conjunto discreto que é o dos múltiplos inteiros de \hbar — e, como é bem sabido, os resultados experimentais confirmaram hilhantemente essa afirmação. Pois bem, vamos verificar que fazendo corresponder a qualquer das componentes do momento angular um operador definido pela regra esboçada acima e determinando os valores próprios desse operador, obtemos justamente como valores próprios possíveis os múltiplos inteiros de \hbar .

Com efeito, consideremos por exemplo a componente L_z do momento angular clássico L , a qual é definida sob a forma

$$L_z = x p_y - y p_x ;$$

de acordo com a regra de substituição de observáveis clássicos por operadores enunciada acima, haverá que atribuir a este observável o operador quântico

$$(56) \quad L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

e vamos procurar determinar as funções e valores próprios deste operador. O problema matemático simplifica-se muito se introduzirmos coordenadas esféricas, o eixo polar estando dirigido segundo Oz , quer dizer se considerarmos as novas

variáveis r, θ, φ definidas pelas equações:

$$(57) \quad x = r \sin \theta \cos \varphi ; \quad y = r \sin \theta \sin \varphi ; \quad z = r \cos \theta$$

Verifica-se sem dificuldade que as coordenadas cartesianas e as coordenadas esféricas satisfazem as relações diferenciais

$$(58) \quad r dr = x dx + y dy + z dz$$

$$(59) \quad r^3 \sin \theta d\theta = z(x dx + y dy) - (x^2 + y^2) dz$$

$$(60) \quad r^2 \sin^2 \theta d\varphi = x dy - y dx$$

as quais são muito cómodas para exprimir L_z em termos das novas variáveis. Tem, na verdade

$$\begin{aligned} L_z &= -i\hbar x \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + i\hbar y \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \\ &= -i\hbar \left[\left(x \frac{\partial r}{\partial y} + y \frac{\partial r}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \left(x \frac{\partial \theta}{\partial y} - y \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(x \frac{\partial \varphi}{\partial y} - y \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]. \end{aligned}$$

Ora a equação (58) mostra imediatamente que o coeficiente de $\frac{\partial}{\partial r}$ é nulo, tal como a equação (59) conduz à mesma conclusão a respeito do coeficiente de $\frac{\partial}{\partial \theta}$; quanto ao coeficiente de $\frac{\partial}{\partial \varphi}$, a equação (60) mostra que ele é igual a 1. Vem, portanto,

$$(58') \quad L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

e a equação aos valores próprios de L_z escreve-se, explicitamente,

$$(61) \quad -i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial \varphi} = l_z \phi,$$

equação cuja integração é imediata

$$(62) \quad \phi(\varphi) = C \exp \left[\frac{i l_z \varphi}{\hbar} \right]$$

A priori, não há qualquer razão para restringir os valores possíveis de L_z , mas é essencial observar que as funções (62) não satisfazem a condição de serem uniformes, isto é, tais que

$$\phi(\varphi) = \phi(\varphi + 2\pi);$$

Para que esta condição seja satisfeita, deve-se ter

$$\exp\left[\frac{i l_z \varphi}{\hbar}\right] = \exp\left[\frac{i l_z (\varphi + 2\pi)}{\hbar}\right] = \exp\left[\frac{i l_z \varphi}{\hbar}\right] \exp\left[\frac{2\pi i l_z}{\hbar}\right]$$

quer dizer

$$\exp\left[\frac{2\pi i l_z}{\hbar}\right] = 1$$

o que implica

$$(63) \quad \frac{2\pi l_z}{\hbar} = 2n\pi \quad \text{ou} \quad l_z = n\hbar \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

Em consequência, as funções próprias correspondentes (62) escrevem-se

$$(64) \quad \Phi_n(\varphi) = C_n \exp[in\varphi]$$

e verifica-se que o operador quântico L_z (e a mesma conclusão vale para L_x ou L_y) tem um espectro discreto cujos valores próprios são justamente os múltiplos inteiros de \hbar . São, justamente, os resultados a que conduzia a primeira teoria quântica e que se revelam concordantes com as observações experimentais

4. Princípios fundamentais e interpretação física

- 4.1. ~~conspetividade~~ Introdução
- 4.2. Os postulados
- 4.3. Alguns teoremas fundamentais
- 4.4. Valores médios e variâncias
- 4.5. As relações de Heisenberg
- 4.6. Dois exemplos de operações de medida
- 4.7. A complementaridade de Bohr

1. Introdução

Vamos agora dar uma estrutura lógica mais simples aos resultados obtidos precedentemente por via intuitiva e, para isso, procuraremos sintetizá-los num pequeno número de postulados da quais pode ser deduzida a Mecânica quântica.

De facto, tais postulados podem ser substituídos por outros, de aparência muito diferente, mas conduzindo às mesmas previsões físicas. A descrição dos microsistemas que eles oferecem comporta, aliás, ~~uma~~ severas limitações — o que equivale a dizer que são susceptíveis de diversas generalizações que estão além do âmbito deste curso. Assim, contentar-nos-emos aqui com estudar sistemas que, de uma forma ou de outra, possam ser olhados como constituídos por uma só partícula; por outro lado, a partícula ~~em~~ considerada é suposta possuir um momento cinético próprio (spin) nulo ou, se se preferir, a existência eventual do ~~um~~ spin da partícula é sistematicamente ignorada; enfim, colocar-nos-emos sempre no quadro da aproximação não relativista, o que exclui, nomeadamente, a possibilidade de considerar fenómenos em que intervêm altas energias.

2. Os postulados

Em Mecânica clássica, o estado de uma partícula num dado instante é completamente definido pelos valores das suas coordenadas e do seu momento ~~nessa instante~~. Em Mecânica quântica, o estado da partícula é considerado como completamente definido pelo conhecimento da função de onda no instante considerado, ~~Esta hipótese~~ que temo vindo a utilizar de uma forma implícita vai ser expressa pelo

1º Postulado: "O estado quântico de um sistema no instante t é completamente definido pelo conhecimento da função de estado $\psi(q_1, q_2, q_3, t)$ no instante considerado."

Observe-se que este postulado afirma que o conhecimento da função de estado (ou função de onda) constitui uma descrição completa do sistema. Admite-se, portanto, que a escolha da forma da função de onda num dado instante é susceptível de tra

duzir a totalidade das informações de que o observador pode dispor, nesse instante, sobre o estado do sistema; inversamente, supõe-se que o conhecimento da função ψ fornece uma possibilidade de previsão tão completa quanto possível dos resultados de quaisquer operações de medida realizadas sobre o sistema.

Relembra-se que só é lícito considerar como funções de estado funções de quatrato somável (ou, pelo menos, normalizáveis em δ) e tais que, quer a função quer a sua derivada são finitas uniformes e contínuas.

2º Postulado: "A cada grandeza dinâmica (ou observável) A corresponde um operador A . Os resultados possíveis de uma medida de A são os valores próprios de A ."

Assim, o resultado da medida de uma grandeza é necessariamente um dos valores do espectro do operador correspondente e, como o espectro é frequentemente discreto, este postulado é, por vezes, lido o princípio da quantificação. Aliás, como vimos no exemplo das componentes do momento angular, o espectro do operador depende das restrições impostas às respectivas funções próprias. De facto, como qualquer função própria deve estar apta a assumir basicamente o papel de uma função de estado, (ver adiante) só são aceitáveis como funções próprias dos operadores quânticos aquelas que satisfazem as restrições impostas às funções de onda.

Um ponto a precisar é a definição dos operadores que correspondem aos diversos observáveis. Já sabemos que a regra geral é de substituir na expressão clássica (escrita em termos das coordenadas cartesianas x_k e das componentes p_k da quantidade de movimento) a coordenada x_k pelo operador $x_k x$ e a componente p_k pelo operador $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_k}$. Mas tal regra é ambígua sempre que na expressão clássica figura produto de grandezas às quais correspondem operadores que não comutam. Por exemplo, a grandeza clássica $x p_x$ pode escrever-se, indiferentemente,

$$F_1 = x p_x \quad \text{ou} \quad F_2 = p_x x$$

e a regra de substituição de grandezas clássicas por operadores conduz, então, aos dois operadores distintos

$$F_1 = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x}$$

$$F_2 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} x$$

Como a regra deve levar a definições operadoras quânticas bem determinadas, admitimos que, sempre que tal se revele necessário, a expressão clássica da grandeza deverá ser "simetrizada" antes de efectuar a substituição das variáveis por operadores. Assim, no exemplo considerado acima, haverá que escrever classicamente, em vez de F_1 ou F_2

$$F = \frac{1}{2} (x p_x + p_x x),$$

de forma que o respectivo operador quântico será

$$F = -\frac{i\hbar}{2} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} x \right) = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2} \right)$$

De facto, a simetrisação feita não basta para suprimir totalmente a ambiguidade de la definição de certos operadores quânticos (alinh de reduzida importância prática) mas não insistiremos sobre esse ponto.

Fixado, assim, os resultados possíveis da medida de uma grandeza A , o terceiro postulado vai determinar as probabilidades que correspondem a esses diversos resultados possíveis. No caso de uma grandeza cujo operador possui um espectro discreto enunciá-lo-emos sob a forma

3o Postulado: "A probabilidade de que o resultado de uma medida de A seja o valor próprio a_m do operador A é o quadrado do módulo do coeficiente c_m , definido pela decomposição da função de estado (normalizada) segundo as funções próprias de A ."

Este postulado, por vezes chamado o princípio da decomposição efectiva, equivale a admitir que, se a equação em valores próprios de A se escreve

(1) $A \varphi_n(q_1, q_2, q_3) = a_n \varphi_n(q_1, q_2, q_3),$

e se decompuzermos a função de estado normalizada $\psi(q_1, q_2, q_3)$ no instante da medida segundo as funções próprias de A -

(2) $\psi(q_1, q_2, q_3) = \sum_n c_n \varphi_n(q_1, q_2, q_3)$

então

(3) $P\{A = a_m\} = |c_m|^2$

implícitamente ~~estamos a supor~~ ^{o que replicamos} que o conjunto das funções próprias do op

nador constitui uma base do espaço de funções, pois que de outra forma a decomposição (2) não teria sentido.

Um caso interessante é aquele em que o operador considerado não é completo. Isto é, quando as suas funções próprias não dependem de todas as variáveis espaciais que figuram como argumento da função de estado. Teremos então, por exemplo,

(1') $A \psi_n(q_1, q_2) = a_n \psi_n(q_1, q_2)$

de forma que a decomposição da função de onda escrever-se-á

(2') $\Psi(q_1, q_2, q_3) = \sum_n c_n(q_3) \psi_n(q_1, q_2)$

e o postulado consistirá então em admitir que

(3') $P\{A = a_m\} = \int_{\Delta} |c_m(q_3)|^2 dq_3$

onde Δ é o campo de existência da variável q_3 .

Uma outra situação com grande importância prática é a de um operador A cujo espectro é degenerado, ao valor próprio a_n correspondendo várias funções próprias ψ_{nk} . Supondo, para simplificar, que o operador é completo, vem

(1'') $A \psi_{nk}(q_1, q_2, q_3) = a_n \psi_{nk}(q_1, q_2, q_3)$

e, portanto

(2'') $\Psi(q_1, q_2, q_3) = \sum_{n,k} c_{nk} \psi_{nk}(q_1, q_2, q_3)$

e o postulado exprime-se sob a forma

(3'') $P\{A = a_m\} = \sum_k |c_{mk}|^2$

A generalização ao caso de operadores que são incompletos e degenerados não oferece quaisquer dificuldades.

Quando o operador correspondente à grandeza física considerada tem, não um espectro discreto mas um espectro contínuo, o postulado permanece essencialmente o mesmo salvo que o quadrado do módulo do coeficiente da decomposição da função de estado segundo as funções próprias do operador corresponde, não à probabilidade de medida mas à densidade de probabilidade de medida do valor próprio. É uma situação que já tivemos ocasião de discutir, nomeadamente no caso da medida da posição. Em termos mais formais, e considerando

um espectro contínuo, completo e não degenerado teremos

(4) $A \psi(a, q) = a \psi(a, q)$

(onde q simboliza a totalidade das variáveis espaciais); a decomposição da função de onda segundo as funções próprias escrever-se-á, portanto,

(5) $\psi(q) = \int c(a) \psi(a, q) da$

e, então, $|c(a)|^2$ será a densidade de probabilidade correspondente ao valor próprio a. Por outras palavras, a probabilidade $P\{A \in (a, a+da)\}$ de que o resultado da medida esteja compreendido entre os valores a e a+da será

(6) $P\{A \in (a, a+da)\} = |c(a)|^2 da$

O tratamento do espectro contínuo que não é incompleto ou degenerado precisa-se em moldes "mutatis mutandis" análogos aos que foram indicados no caso dos espectros discretos.

4º Postulado: "A evolução da função de onda é, em geral, governada pela equação de Schrödinger (equação de evolução)"

(7) $H \psi(q,t) = i \hbar \frac{\partial \psi(q,t)}{\partial t}$

onde H é o operador hamiltoniano."

Conhecidas as condições aos limites que, num dado problema, devem ser respeitadas pela função de onda, demonstra-se que uma equação de derivadas parciais como a equação de Schrödinger permite determinar completamente a forma da função de onda $\psi(q,t)$, no instante t, em termos da forma dessa função $\psi(q,t_0)$ em qualquer instante anterior t_0 (instante "inicial"). Assim, e embora a teoria quântica esteja afectada por um indeterminismo reputado essencial, a evolução da função de estado é, em geral, rigorosamente determinista.

Todavia, e por isso figura no enunciado deste postulado a locução restritiva "em geral", nem sempre tal evolução é comandada pela equação

de Schrödinger. Quando se efectua uma operação de medida, deve admitir-se que a função de onda se modifica bruscamente, adquirindo uma forma que é independente da equação de Schrödinger e que se não pode prever rigorosamente. Em termos mais precisos, é-se levado a supor que

5º Postulado: "Sempre que se efectua uma medida da grandeza A , então a função de estado modifica-se bruscamente, de forma a que a nova função de estado seja uma função própria ϕ_m do operador A , à qual corresponde o valor próprio a_m de A que foi observado na medida."

Este postulado, cognominado o postulado de redução do trem de ondas, é um dos pontos mais obscuros e controversos da formulação actual da nova Mecânica. Significa, por exemplo, que se realizarmos uma medida da posição de uma partícula e que se tal medida nos conduzir a dizer que a partícula se encontra numa certa região quasi-pontual do espaço, então, e qualquer seja a forma da função ψ que descrevia a partícula antes da operação de medida, após essa operação tal descrição corresponderá a uma outra função ψ que só será não nula na região quasi-pontual determinada por essa observação de posição.

Assinala-se também que é este postulado que permite atribuir um certo carácter "objectivo" aos resultados das medidas: se uma medida de A conduzir ao valor a_m , estamos seguros de que uma nova medida de A feita imediatamente a seguir conduziria ainda a este valor a_m . Além disso, sabemos agora como se pode traduzir na expressão "inicial" da função de estado a informação sobre a partícula possuída nesse instante; assim, se para $t=t_0$ a partícula tiver uma quantidade de movimento \vec{p} bem determinada, deveremos considerar como forma "inicial" da função de estado a onda plana monocromática correspondente a esse valor de \vec{p} .

3. Alguns teoremas fundamentais

Comecemos por demonstrar o caráter linear e hermitico dos operadores quânticos, o qual é fundamental para assegurar a coerência da teoria.

Que o operador $X_K = x_K x$ é linear e hermitico é, realmente, evidente, tal como se pode considerar evidente o caráter linear do ~~operador~~ $P_K = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_K}$. Mas a hermiticidade de P_K já exige uma breve demonstração. Assim, sendo ψ e ϕ duas funções de onda quaisquer temos:

$$\begin{aligned} \int_a^b \psi^* P_K \phi dx_K &= -i\hbar \int_a^b \psi^* \frac{\partial \phi}{\partial x_K} dx_K = -i\hbar \int_a^b \left[\frac{\partial}{\partial x_K} (\psi^* \phi) - \phi \frac{\partial \psi^*}{\partial x_K} \right] dx_K = \\ &= -i\hbar \int_a^b \frac{\partial}{\partial x_K} (\phi \psi^*) dx_K + i\hbar \int_a^b \phi \frac{\partial \psi^*}{\partial x_K} dx_K = -i\hbar [\phi \psi^*]_a^b + i\hbar \int_a^b \phi \frac{\partial \psi^*}{\partial x_K} dx_K = \\ &= \int_a^b \phi P_K^* \psi^* dx_K - i\hbar [\phi \psi^*]_a^b ; \end{aligned}$$

se os limites de integração a e b são finitos, as funções ϕ e ψ^* são nulas nesses pontos ou, pelo menos (condição aos limites periódicos, no caso da caixa), tem os mesmos valores em a e b . Se os limites de integração são $a = -\infty$ e $b = \infty$, a função deve ser nula nesses pontos, condição necessária para que seja de quadrado somável, e $[\phi \psi^*]_a^b$ continua a ser nulo. Em qualquer caso, vem

$$(8) \quad \int_a^b \psi^* P_K \phi dx_K = \int_a^b \phi P_K^* \psi^* dx_K$$

o que demonstra a hermiticidade do operador P_K .

Portanto, os operadores P_K e X_K são lineares e hermiticos. Quanto aos outros operadores quânticos, são definidos a partir destes, por substituição nas expressões clássicas, estando implicitamente convencionado que as funções transcendentais são representadas pelas respectivas séries de potências. Nestas condições, os operadores quânticos surgem como expressos por somas ou séries de operadores do tipo $(X_K)^n (P_J)^k$, quer dizer, por somas ou séries de produtos de operadores lineares e hermiticos. Como a soma e o produto de operadores lineares é, ainda, um operador linear, os operadores quânticos são certamente lineares. Quanto à hermiticidade não é evidente pois que o produto de dois operadores

hermitico se e' hermitico quando os dois operadores conutam e

$$[X_k, P_k] = i \hbar x$$

Portanto, um operador tal que $F = X_k P_k$ não é hermitico. Importa todavia observar que um operador quântico nunca pode ter tal expressão e o exemplo é improcedente. Um tal operador corresponderia, de facto, à definição clássica $F = x_k p_k$, e foi justamente em tais casos que, para evitar ambiguidades, introduzimos a regra da "simetrização" prévia da expressão clássica. Noutros termos, a esta grandezza clássica F corresponderá o operador $F = \frac{1}{2} (X_k P_k + P_k X_k)$ e não o operador $F = X_k P_k$. Ora é fácil verificar que o produto "simetrizado" de dois operadores hermiticos é sempre hermitico:

$$\int \psi^* (AB + BA) \phi \, dq = \int \psi^* A (B\phi) \, dq + \int \psi^* B (A\phi) \, dq = \int (B\phi) A^* \psi^* \, dq + \int (A\phi) B^* \psi^* \, dq = \int (A^* \psi^*) B \phi \, dq + \int (B^* \psi^*) A \phi \, dq = \int \phi B^* A^* \psi^* \, dq + \int \phi A^* B^* \psi^* \, dq = \int \phi (BA + AB)^* \psi^* \, dq$$

Podemos pois dizer que os operadores quânticos são lineares e hermiticos.

Como os operadores quânticos são hermiticos, os seus valores próprios são necessariamente reais — o que é importante para que possamos olhar os valores próprios como correspondentes aos resultados possíveis de uma medida, o resultado de uma medida exprimindo-se por um número real.

Mais ainda, a hermiticidade dos operadores garante a ortogonalidade das funções próprias sempre que o espectro for não degenerado; quando houver degenerescência a ortogonalidade deverá ser completada a posteriori, por exemplo utilizando o método de Schmidt. E como os operadores são lineares, as funções próprias podem ser consideradas como normalizadas, de forma a suprimir (a meno de um factor de fase) a constante multiplicativa que as afecta.

O carácter ortonormado que temo o direito de atribuir às funções próprias de qualquer operador quântico exprime-se pelas fórmulas (válidas respectivamente, para o caso de espectro discreto e contínuo)

$$\int \psi_m^*(q) \psi_n(q) \, dq = \delta_{mn} \qquad \int \psi^*(a, q) \psi(a', q) \, dq = \delta(a - a')$$

$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$ $\langle \psi(a) | \psi(a') \rangle = \delta(a - a')$

as quais referem uma maneira simples de calcular os valores das probabilidades de medida. Na verdade, partindo das fórmulas que exprimem a decomposição da função de onda segundo as funções próprias do operador considerado

$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$ $\psi(q) = \sum_n c_n \varphi_n(q)$ ou $\psi(q) = \int c(a) \varphi(a, q) da$ $|\psi\rangle = \int c(a) |\varphi(a)\rangle$
multiplicando por $\varphi_m^*(q)$ ou por $\varphi^*(a', q)$, respectivamente, e integrando em todo o espaço vem

$$\int \varphi_m^*(q) \psi(q) dq = \sum_n c_n \int \varphi_m^*(q) \varphi_n(q) dq = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m$$

ou $\langle \varphi_m | \psi \rangle = \sum_n c_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m$

$$\int \varphi^*(a', q) \psi(q) dq = \int c(a) \left[\int \varphi^*(a', q) \varphi(a, q) dq \right] da = \int c(a) \delta(a-a') da = c(a')$$

e conclui-se que o terceiro postulado introduzido acima pode exprimir-se sob as formas

(9) $P\{R = a_m\} = \left| \int \varphi_m^*(q) \psi(q) dq \right|^2 = |\langle \varphi_m | \psi \rangle|^2$

(10) $P\{R \in (a, a+da)\} = \left| \int \varphi^*(a, q) \psi(q) dq \right|^2 da$

Esta formulação estende-se sem dificuldade aos casos de operadores incompletos com espectro degenerado, e tem a vantagem de reduzir a determinação das probabilidades ao cálculo de integrais definidos.

Por outro lado, para que a teoria seja coerente, é evidentemente necessário que, quando da medida de uma grandeza, a soma das probabilidades correspondentes aos diversos valores próprios seja 1. Verifiquemos que assim é, começando pelo caso simples de um operador completo com espectro discreto e não degenerado:

(11) $A|\varphi_n\rangle = a_n|\varphi_n\rangle$ $A\varphi_n(q) = a_n\varphi_n(q)$ $\psi(q) = \sum_n c_n \varphi_n(q)$;

pois que a função de estado é sempre sempre normalizada, teremos

$$1 = \int \psi(q) \psi^*(q) dq = \int \sum_n c_n \varphi_n(q) \sum_k c_k^* \varphi_k^*(q) dq = \sum_{n,k} c_n c_k^* \int \varphi_n(q) \varphi_k^*(q) dq = \sum_{n,k} c_n c_k^* \delta_{nk} = \sum_n c_n c_n^* = \sum_n |c_n|^2$$

O mesmo raciocínio continua a ser válido no caso de um espectro contínuo

(12) $A\varphi(a, q) = a\varphi(a, q)$ $\psi(q) = \int c(a) \varphi(a, q) da$

visto que, nestas condições, vem

$$\begin{aligned}
 1 &= \int \psi(q) \psi^*(q) dq = \int \left[\int c(a) \varphi(a, q) da \right] \left[\int c^*(a') \varphi^*(a', q) da' \right] dq = \iint c(a) c^*(a') \left[\int \varphi(a, q) \right. \\
 &\varphi^*(a', q) dq \left. \right] da da' = \iint c(a) c^*(a') \delta(a-a') da da' = \int c(a) \left[\int c^*(a') \delta(a-a') da' \right] da = \\
 &= \int c(a) c^*(a) da = \int |c(a)|^2 da
 \end{aligned}$$

A existência de degenerescências ou o carácter incompleto dos operadores introduzem apenas algumas complicações formais. Assim, seja um operador completo cujo espectro é discreto mas degenerado

$$(13) \quad A \varphi_{nm}(q) = a_n \varphi_{nm}(q) \quad \psi(q) = \sum_{n,m} c_{nm} \varphi_{nm}(q)$$

e obtemos

$$\begin{aligned}
 1 &= \int \psi(q) \psi^*(q) dq = \int \sum_{n,m} c_{nm} \varphi_{nm}(q) \sum_{k,j} c_{kj}^* \varphi_{kj}^*(q) dq = \sum_{n,m,k,j} c_{nm} c_{kj}^* \int \varphi_{nm}(q) \varphi_{kj}^*(q) dq \\
 &= \sum_{n,m,k,j} c_{nm} c_{kj}^* \delta_{nk} \delta_{mj} = \sum_{n,m} c_{nm} c_{nm}^* = \sum_{n,m} |c_{nm}|^2
 \end{aligned}$$

Como outro exemplo trataremos o caso de um operador incompleto com espectro contínuo e não degenerado (convém, então, explicitar as variáveis de espaço)

$$(14) \quad A \varphi(a, q_1, q_2) = a \varphi(a, q_1, q_2) \quad \psi(q_1, q_2, q_3) = \int c(a, q_3) \varphi(a, q_1, q_2) da$$

e retomando o mesmo raciocínio

$$\begin{aligned}
 1 &= \iiint \psi(q_1, q_2, q_3) \psi^*(q_1, q_2, q_3) dq_1 dq_2 dq_3 = \iiint \left[\int c(a, q_3) \varphi(a, q_1, q_2) da \right] \left[\int c^*(a', q_3) \varphi^*(a', q_1, q_2) da' \right] \\
 &= \iiint c(a, q_3) c^*(a', q_3) \left[\iint \varphi(a, q_1, q_2) \varphi^*(a', q_1, q_2) dq_1 dq_2 \right] da da' dq_3 = \\
 &= \iiint c(a, q_3) c^*(a', q_3) \delta(a-a') da da' dq_3 = \iint c(a, q_3) \left[\int c^*(a', q_3) \delta(a-a') da' \right] da dq_3 \\
 &= \iint c(a, q_3) c^*(a, q_3) da dq_3 = \iint |c(a)|^2 da dq_3
 \end{aligned}$$

É um excelente exercício procurar refazer esta demonstração no mesmo outro caso não considerado explicitamente aqui.

4. Valores médios e variâncias.

A previsão do resultado de uma medida efectuada sobre um sistema físico é, na linguagem da Teoria das Probabilidades, uma variável aleatória. Com efeito, uma variável aleatória X é, no caso discreto, uma grandeza susceptível de tomar um conjunto de valores $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$, afectados de determinadas probabilidades $P_1, P_2, \dots, P_n, \dots$; no caso contínuo, trata-se de uma grandeza x , que varia num certo domínio Δ , a cada ponto sendo atribuída uma densidade de probabilidade $f(x)$.

Este ponto de vista sugere que uma propriedade significativa da previsão do ~~result~~ resultado da medida é o valor médio \bar{x} , definido pela média ponderada dos valores possíveis, quer dizer, pelas expressões

$$\bar{x} = \sum_n x_n P_n \quad \text{ou} \quad \bar{x} = \int_{\Delta} x f(x) dx$$

É claro que o valor médio (ou momento de primeira ordem) caracteriza muito imperfeitamente a variável aleatória, mas dá-nos sobre ela uma informação importante. Um suplemento de informação é fornecido pelo conhecimento do momento de segunda ordem, dado por

$$\bar{x}^2 = \sum_n x_n^2 P_n \quad \text{ou} \quad \bar{x}^2 = \int_{\Delta} x^2 f(x) dx$$

A variável estará mais bem determinada se conhecermos o momento de ordem superior \bar{x}^3, \bar{x}^4 etc., mas não teremos ocasião de o utilizar aqui. Em troca, é importante assinalar que, no lugar do momento de 2ª ordem da variável X , considera-se muitas vezes o momento de 2ª ordem dessa variável centrada, grandeza chamada a variância de X . Assim, a variância de X é definida sob a forma

$$\overline{(X - \bar{x})^2} = \sum_n (x_n - \bar{x})^2 P_n \quad \text{ou} \quad \overline{(X - \bar{x})^2} = \int (x - \bar{x})^2 f(x) dx$$

e temos

$$\overline{(X - \bar{x})^2} = \sum_n (x_n^2 + \bar{x}^2 - 2x_n \bar{x}) P_n = \sum_n x_n^2 P_n + \bar{x}^2 \sum P_n - 2\bar{x} \sum x_n P_n = \bar{x}^2 + \bar{x}^2 - 2\bar{x}^2 = \bar{x}^2 - \bar{x}^2$$

ou, no caso contínuo

$$\overline{(X - \bar{x})^2} = \int (x^2 + \bar{x}^2 - 2x\bar{x}) f(x) dx = \int x^2 f(x) dx + \bar{x}^2 \int f(x) dx - 2\bar{x} \int x f(x) dx = \bar{x}^2 + \bar{x}^2 - 2\bar{x}^2 = \bar{x}^2 - \bar{x}^2$$

A variância tem um significado intuitivo pois que exprime a importância da dispersão dos valores da variável aleatória em torno do valor médio. Em particular, dizer que a variância é nula equivale a dizer que a variável aleatória tem um valor bem determinado. Com efeito, se $\overline{(x-\bar{x})^2} = 0$, temos, no caso discreto, $\sum_n (x_n - \bar{x})^2 P_n = 0$ e, como todos os termos deste somatório são essencialmente não negativos, todos eles devem ser nulos; como nem todos os P_n podem ser nulos (visto que $\sum_n P_n = 1$) haverá um e um só valor de $P_n \neq 0$, digamos $P_k = 1$, ao qual corresponde o valor $x_k = \bar{x}$. Paralelamente, no caso contínuo, será $\int (x-\bar{x})^2 f(x) dx = 0$ e, porque o integrando é essencialmente não negativo, deve ser $(x-\bar{x})^2 f(x) = 0$ em todos os pontos; assim $f(x)$ só poderá ser não nula no ponto $x = \bar{x}$ e, como deve ser $\int f(x) dx = 1$, teremos nessas condições $f(x) = \delta(x-\bar{x})$.

Desta propriedade resulta a grande importância da variância em Mecânica ondulatória, como veremos quando estudarmos as relações de Heisenberg. Mas, para já, devemos aprender a calcular os valores médios e variâncias que correspondem às previsões dos resultados das medidas quânticas.

Seja, pois, $\psi(q)$ a função de estado do sistema físico no instante que precede a operação de medida da grandeza física \mathcal{R} , a qual é atribuído o operador A . Consideremos, para começar o caso em que o operador A é completo e possui um espectro discreto e não degenerado (ver (11)) e, então, de acordo com o postulado da Mecânica quântica, devemos escrever

$$(15) \quad \bar{A} = \sum_n a_n |c_n|^2$$

Analogamente, no caso de um espectro contínuo (ver (12)) teremos

$$(16) \quad \bar{A} = \int a |c(a)|^2 da$$

e estas expressões generalizam-se facilmente aos casos em que intervêm operadores incompletos com espectros degenerados.

Mas, de facto, é muito mais cómodo considerar o valor médio definido sob a função

$$(17) \quad \bar{A} = \int \psi^*(q) A \psi(q) dq \quad \langle \psi | A | \psi \rangle$$

porque esta definição não só evita o cálculo da soma de séries (como em (15)) mas permanece válida para todos os tipos de operadores quânticos.

Assim, retomemos o exemplo de um operador completo com espectro contínuo e não degenerado. Partindo da definição (17) vem, sucessivamente,

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \int \left[\int c^*(a') \varphi^*(a', q) da' \right] A \left[\int c(a) \varphi(a, q) da \right] dq = \iint c^*(a') c(a) \left[\int \varphi^*(a', q) \varphi(a, q) dq \right] da da' = \\ &= \iint c^*(a') c(a) \left[\int \varphi^*(a', q) a \varphi(a, q) dq \right] da da' = \iint a c^*(a') c(a) \left[\int \varphi^*(a', q) \varphi(a, q) dq \right] da da' = \\ &= \iint a c^*(a') c(a) \delta(a-a') da da' = \int a c(a) \left[\int c^*(a') \delta(a-a') da' \right] da = \int a c(a) c^*(a) da\end{aligned}$$

em concordância com (16)

Considerando agora o caso de um operador completo, com espectro discreto e degenerado, escreveremos

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \int \sum_{n,m} c_{nm}^* \varphi_{nm}^*(q) A \sum_{k,j} c_{kj} \varphi_{kj}(q) dq = \sum_{n,m,k,j} c_{nm}^* c_{kj} \int \varphi_{nm}^*(q) A \varphi_{kj}(q) dq = \\ &= \sum_{n,m,k,j} a_n c_{kj} c_{nm}^* \int \varphi_{nm}^*(q) \varphi_{kj}(q) dq = \sum_{n,m,k,j} a_n c_{kj} c_{nm}^* \delta_{kn} \delta_{jm} = \sum_{k,j} a_k |c_{kj}|^2 = \sum_k a_k \sum_j |c_{kj}|^2\end{aligned}$$

A conclusão é intuitiva: sabemos que a probabilidade de o resultado da medida ser a_k é $P_k = \sum_j |c_{kj}|^2$ e a última expressão de \bar{A} que obtivemos corresponde, pois, a escrever $\bar{A} = \sum_k a_k P_k$.

Deixaremos as demonstrações análogas válidas no outro caso a título de exercício para abordar o estudo da variância que, no caso de operadores completos e não degenerados tem como expressões

$$(18) \quad \overline{(A-\bar{A})^2} = \sum_n (a_n - \bar{A})^2 P_n \quad \text{ou} \quad \overline{(A-\bar{A})^2} = \int (a-\bar{A})^2 |c(a)|^2 da$$

Mas, como acontecia com o valor médio, é mais conveniente considerar que a variância é dada pelo integral.

$$(19) \quad \overline{(A-\bar{A})^2} = \int \psi^*(q) (A-\bar{A})^2 \psi(q) dq$$

o que corresponde afinal, segundo (17), a considerar a variância como o valor médio do operador $(A-\bar{A})^2$

Demonstremos, por exemplo, que no caso de um operador completo, com espectro contínuo e não degenerado, (19) equivale à segunda fórmula (18):

$$\begin{aligned} \overline{(A-\bar{A})^2} &= \int \psi^*(q) (A-\bar{A})^2 \psi(q) dq = \int \left[\int c^*(a') \varphi^*(a', q) da' \right] (A^2 + \bar{A}^2 - 2\bar{A}A) \left[\int c(a) \varphi(a, q) da \right] dq = \\ &= \iint c^*(a') c(a) \left[\int \varphi^*(a', q) A^2 \varphi(a, q) dq + \bar{A}^2 \int \varphi^*(a', q) \varphi(a, q) dq - 2\bar{A} \int \varphi^*(a', q) A \varphi(a, q) dq \right] da da' = \\ &= \iint c^*(a') c(a) \left[(a'^2 + \bar{A}^2 - 2\bar{A}a) \int \varphi^*(a', q) \varphi(a, q) dq \right] da da' = \\ &= \iint c^*(a') c(a) (a-\bar{A})^2 \delta(a-a') da da' = \int (a-\bar{A})^2 c(a) \left[\int c^*(a') \delta(a-a') da' \right] da = \\ &= \int (a-\bar{A})^2 c(a) c^*(a) da = \int (a-\bar{A})^2 |c(a)|^2 da \end{aligned}$$

Um outro tipo de expressão que é, por vezes, útil, resulta da fórmula que demonstrámos acima $\overline{(A-\bar{A})^2} = \bar{A}^2 - \bar{A}^2$; escolhamos agora, para exemplo, o caso de um operador completo cujo espectro é discreto e degenerado:

$$(20) \quad \overline{(A-\bar{A})^2} = \bar{A}^2 - \bar{A}^2 = \sum_{n,m} a_n^2 |c_{nm}|^2 - \left(\sum_{n,m} a_n |c_{nm}|^2 \right)^2$$

5. As relações de Heisenberg

Mostrámos acima que o resultado da medida de uma grandeza só é exactamente previsível quando a função de estado for tal que a variância dessa grandeza for nula. E, mais geralmente, poderemos dizer que os resultados das medidas de duas grandezas só serão simultaneamente e exactamente previsíveis se as respectivas variâncias forem simultaneamente nulas.

Em Física clássica, nada se opõe a que duas quaisquer propriedades de um sistema sejam exacta e simultaneamente previsíveis. Que tal não aconteça em Mecânica quântica, como vamos demonstrar, é um resultado de fundo significado teórico.

Comencemos por deduzir que o valor médio do produto de um operador F pelo seu adjunto F^+ é sempre não negativo. Na realidade, sendo $\psi(q)$ a função de estado no instante considerado tem

$$\begin{aligned} \overline{FF^\dagger} &= \int \psi^\dagger(q) F F^\dagger \psi(q) dq = \int \psi^\dagger(q) F [F^\dagger \psi(q)] dq = \int [F^\dagger \psi(q)] F^\dagger \psi^\dagger(q) dq = \\ &= \int [F^\dagger \psi(q)] [F^\dagger \psi(q)]^* dq = \int |F^\dagger \psi(q)|^2 dq \geq 0 \end{aligned}$$

Então, se M e N são dois operadores lineares e hermiticos e λ um parâmetro real, teremos

$$M^\dagger = M, \quad N^\dagger = N, \quad (i\lambda N)^\dagger = -i\lambda N \quad (M + i\lambda N)^\dagger = M - i\lambda N$$

ou, tendo em conta o resultado precedente

$$\overline{(M + i\lambda N)(M + i\lambda N)^\dagger} = \overline{(M + i\lambda N)(M - i\lambda N)} = \overline{M^2 + \lambda^2 N^2 - i\lambda(MN - NM)} \geq 0$$

Ora, o valor da expressão que figura no terceiro membro depende de λ , e para minimizar este valor, calculamos o valor de λ que anula a derivada desta expressão em ordem a λ , qual que é'

$$\lambda = \frac{i(MN - NM)}{2N^2}$$

de forma que, por simples substituições concluímos que o valor mínimo corresponde à desigualdade

$$\overline{M^2} + \left[\frac{i(MN - NM)}{2N^2} \right]^2 \overline{N^2} - i \left[\frac{i(MN - NM)}{2N^2} \right] \overline{(MN - NM)} \geq 0$$

o que equivale a

$$\overline{M^2} \overline{N^2} \geq - \left(\frac{MN - NM}{2} \right)^2$$

Esta relação é válida para quaisquer dois operadores lineares hermiticos e, se tal forem A e B , e fizermos $M = A - \bar{A}$, $N = B - \bar{B}$ obtemos

$$\overline{(A - \bar{A})^2} \overline{(B - \bar{B})^2} \geq - \left[\frac{(A - \bar{A})(B - \bar{B}) - (B - \bar{B})(A - \bar{A})}{2} \right]^2$$

Assim, simbolizando por $(\Delta A)^2$ e $(\Delta B)^2$ as variâncias de A e de B e considerando que $(A - \bar{A})(B - \bar{B}) - (B - \bar{B})(A - \bar{A}) = AB - BA$, somos finalmente levados a escrever

$$(21) \quad (\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq - \left(\frac{AB - BA}{2} \right)^2$$

Demonstramos assim uma desigualdade que limita inferiormente o produto das variâncias de dois operadores quânticos que não comutam. Em geral,

tal produto só poderá ser nulo quando os operadores comutarem, o que nem sempre se verifica.

Consideremos, nomeadamente, o exemplo fundamental em que um dos operadores corresponde a uma coordenada cartesianas (componente do vector posição) e o outro ao momento conjugado (componente correspondente do vector quantidade de movimento). Teremos $A = X_K = x_K$, $B = P_K = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_K}$ de forma que

$$(\Delta X_K)^2 (\Delta P_K)^2 = \overline{(X_K - \bar{X}_K)^2 (P_K - \bar{P}_K)^2} \gg - \left(\frac{X_K P_K - P_K X_K}{2} \right)^2$$

e como $X_K P_K - P_K X_K = i\hbar$ via'

$$(22) \quad (\Delta X_K)^2 (\Delta P_K)^2 \gg \frac{\hbar^2}{4}$$

ou ainda, se definirmos $\Delta X_K = \sqrt{(\Delta X_K)^2} = \sqrt{(X_K - \bar{X}_K)^2}$, $\Delta P_K = \sqrt{(\Delta P_K)^2} = \sqrt{(P_K - \bar{P}_K)^2}$,

$$(22') \quad \Delta X_K \Delta P_K \gg \frac{\hbar}{2}$$

Um outro caso importante corresponde a tomar $A = L_x$, $B = L_y$ e vem

$$\begin{aligned}
L_x L_y - L_y L_x &= \left[-i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \left[-i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] - \left[-i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] \left[-i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] = \\
&= (i\hbar)^2 \left[y \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial x} \right) - y x \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} + z x \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - z y \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + x y \frac{\partial^2}{\partial z^2} - x \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] = \\
&= -\hbar^2 \left[y \frac{\partial}{\partial z} + y z \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + z x \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - z y \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - x \frac{\partial}{\partial y} - x z \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \right] = \hbar^2 \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] = \\
&= i\hbar (-i\hbar) \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] = i\hbar L_z
\end{aligned}$$

de onde resulta, por substituição em (21)

$$(23) \quad (\Delta L_x)^2 (\Delta L_y)^2 \gg \frac{\hbar^2 \bar{L}_z^2}{4}$$

ou ainda

$$(23') \quad \Delta L_x \Delta L_y \gg \frac{\hbar \bar{L}_z}{2}$$

Relações análogas são válidas para os produtos $\Delta L_y \Delta L_z$ e $\Delta L_z \Delta L_x$, de forma que, se representarmos pelo índices i, j, k uma permutação circular em qualquer dos índices x, y, z , teremos

(23^a)

$$\Delta L_i \Delta L_j \geq \frac{\hbar L_k}{2}$$

A desigualdade (21) é a expressão geral das relações de Heisenberg (ditas igualmente relações de indeterminação ou relações de incerteza) ainda que, muitas vezes, se ~~usa~~ designe pelo nome de relações de Heisenberg a desigualdade (22) a qual tem, de facto, um significado excepcionalmente importante.

Na verdade, vimos que duas grandezas só poderão ter resultados de medida que sejam exacta e simultaneamente precisas se o produto das respectivas variâncias for nulo e, de acordo com (22), tal circunstância nunca poderá verificar-se para a posição e a quantidade de movimento. Pois que o conceito clássico de trajectória implica o conhecimento exacto e simultâneo destas duas grandezas, conclui-se que as trajectórias dos microsistemas nunca poderão ser conhecidas, ou talvez mesmo, que o conceito de trajectória não tem sentido em Mecânica quântica. Retomaremos adiante a discussão deste ponto.

De forma paralela, a relação (23^a) significa que, em geral, não é possível prever exacta e simultaneamente o resultado da medida de duas quaisquer das três componentes do momento angular. Por outras palavras, o vector momento angular clássico não tem um homólogo quântico que possa estar perfeitamente definido.

Teremos ocasião de proceder à análise de certos exemplos de operações de medida para procurar entender como a procura de um conhecimento mais preciso do valor de uma grandeza prejudica inevitavelmente a precisão do conhecimento de uma outra grandeza. Mas, antes de isso, vale a pena abordar o problema numa perspectiva técnica ligeiramente diferente da precedente, que ajuda a esclarecer o significado das relações de Heisenberg. Demostremos, pois, o seguinte teorema:

"A condição necessária e suficiente para que dois operadores A e B admitam um mesmo sistema de funções próprias é que A e B comutem".

Para simplificar, limitar-nos-emos a considerar o caso em que ambos os opera-

dois são completos e têm espectros discretos e não degenerados (O aluno interessado poderá encontrar um tratamento mais geral, por exemplo em Louis de Broglie, "La théorie de la quantification" capítulo XIV).

a) A condição é necessária

Se os dois operadores admitem o mesmo sistema de funções próprias teremos

$$A \psi_k = a_k \psi_k \quad \text{e} \quad B \psi_k = b_k \psi_k$$

e, então, aplicando o operador B à primeira destas equações vem

$$BA \psi_k = B(A \psi_k) = B(a_k \psi_k) = a_k B \psi_k = a_k b_k \psi_k$$

tal como aplicando o operador A à segunda se vê que

$$AB \psi_k = A(B \psi_k) = A(b_k \psi_k) = b_k A \psi_k = a_k b_k \psi_k$$

Estas relações são válidas para todas as funções ψ_k , as quais formam um sistema completo; exprimindo uma função qualquer ψ sob a forma de uma combinação linear dos ψ_k , verifica-se imediatamente que se tem

$$AB\psi = BA\psi$$

quer dizer

$$AB = BA$$

b) A condição é suficiente

Seja então $AB = BA$ e escrevamos as equações aos valores próprios de A e B

$$A \psi_k = a_k \psi_k \quad B \chi_k = b_k \chi_k$$

Aplicando à primeira equação o operador B obtemos

$$BA \psi_k = B a_k \psi_k = a_k B \psi_k$$

e, como $BA = AB$, conclui-se que

$$AB \psi_k = a_k B \psi_k$$

Verifica-se que $B \psi_k$ é uma função própria do operador A, correspondente ao valor próprio a_k ; como o espectro foi suposto não degenerado, então $B \psi_k$ deve ser proporcional a ψ_k

$$B \psi_k = \text{const.} \psi_k$$

equação que traduz que ψ_k é função própria de B. Assim, qualquer função própria de A é função própria de B e, aplicando à equação $B \chi_k = b_k \chi_k$ conclui

se-ia imediatamente que qualquer função própria de B é função própria de A.

Logo, as funções próprias de A e de B coincidem. q. e. d.

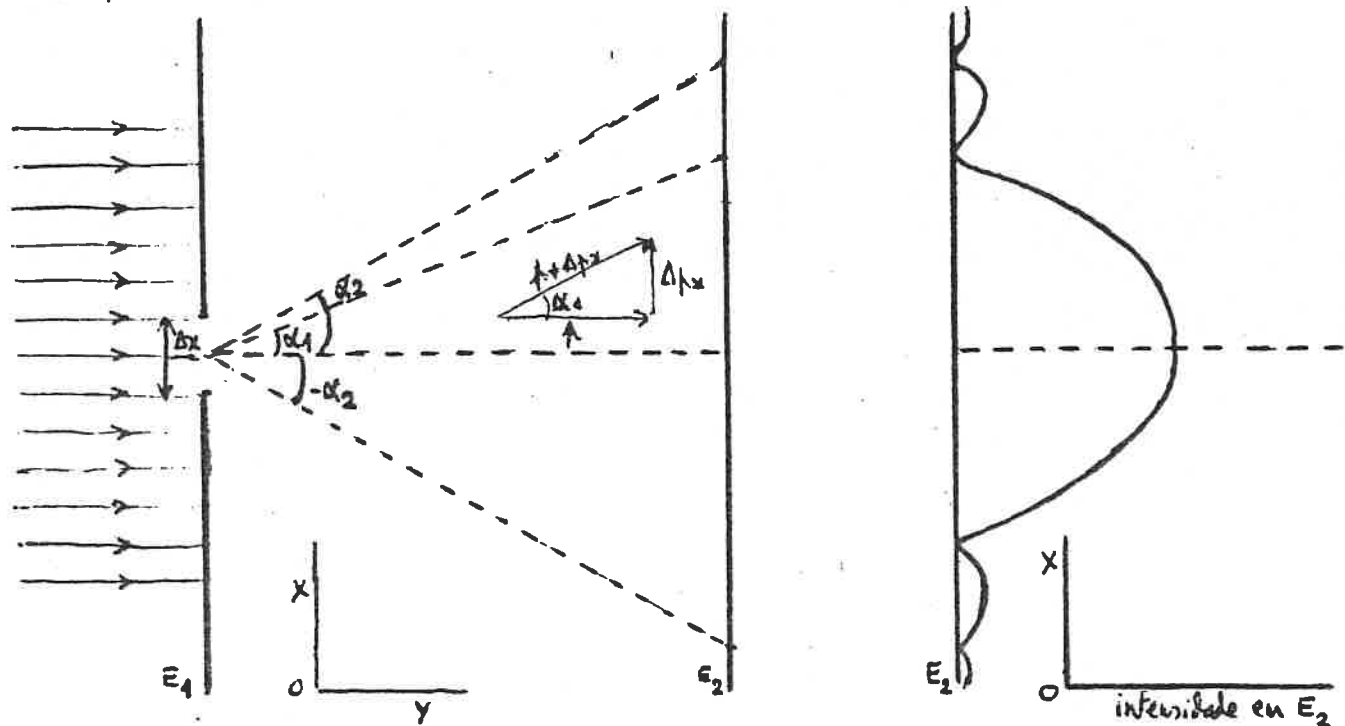
Da é evidente que o resultado da medida de uma grandeza só será exactamente previsível se a função de estado ψ coincidir com uma das funções próprias do operador correspondente porque, se assim não for, na decomposição do ψ segundo essas funções próprias haverá mais do que um coeficiente não nulo e, portanto, vários resultados da medida a priori possíveis. Em consequência, duas grandezas só serão simultânea e rigorosamente previsíveis se a função de estado coincidir com funções próprias de ambos os operadores e, como o teorema precedente diz que tal não poderá acontecer a menos que os operadores comutem, é natural que, quando os operadores não comutam, a previsão exacta e simultânea seja impossível. As relações de Heisenberg são, em última análise, uma expressão quantitativa desta conclusão.

6. Dois exemplos de operações de medida

Para abordar mais concretamente as relações de Heisenberg, é interessante analisar experiências de medida bem definidas, tendo por exemplo em vista determinar a precisão no conhecimento dos valores de x_k e de p_k que elas nos permitem alcançar simultaneamente. Trata-se, de facto, de experiências idealizadas, em que ignoramos quaisquer imprecisões que não sejam de natureza essencial; as incertezas serão definidas em termos um tanto intuitivos mas, apesar de tudo, tais análises revelam-se muito sugestivas.

Suponhamos, para começar, que queremos determinar a posição de uma partícula associada a uma onda plana monocromática, quer dizer, à qual corresponde uma quantidade de movimento bem determinada. Para isso, podemos fazer incidir a onda sobre um écran opaco E_1 , que contém uma janela; a direcção de propagação da onda incidente é suposta perpendicular ao écran, segundo o qual será definido o eixo Ox . Denotaremos por Δx a dimensão da janela, e por E_2 um segundo écran, paralelo a E_1 , colocado a uma distância

de E_1 que é muito superior ao valor de Δx (ver figura)



Antes da partícula alcançar E_1 podemos atribuir-lhe uma quantidade de movimento bem determinada (em particular, teremos $p_x = 0$ e $\Delta p_x = 0$) e, em troca, a sua posição era par-a totalmente (pois que uma onda plana tem intensidade constante). Desde que a partícula atravessa E_1 adquire uma informação sobre a posição, que passa a ser definida com uma precisão Δx determinada pelas dimensões da fenda mas, como vamos ver, em consequência dessa operação a precisão Δp_x do conhecimento de p_x diminuirá conelativamente, tanto mais quanto menor for Δx .

Se não se produzirem fenómenos de difracção, isto é, se a Óptica geométrica fosse rigorosamente válida, a onda iria apenas incidir na zona de E_2 fronteira à janela. Mas os fenómenos de difracção são uma consequência essencial das propriedades ondulatórias da matéria e da luz e não os podemos ignorar. De facto, se observarmos a distribuição da intensidade da onda incidente sobre E_2 , constatamos a existência de um máximo muito acentuado no ponto fronteiro ao centro da janela, e de sucessivos outros máximos (de intensidades rapidamente decrescentes) colocados simetricamente em relação ao primeiro. Entre dois máximos de intensidade situar-se-á um mínimo, e a teoria clássica das ondas diz-nos que a posição destes mínimos corresponde aos valores de

α_n que satisfazem a relação

$$(24) \quad \Delta x \operatorname{sen} \alpha_n = n \lambda \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots)$$

Nesta fórmula, λ é o comprimento de onda da onda monocromática incidente e α_n é o ângulo definido pela direcção considerada e pela normal a E_1 , que

A existência do fenómeno de difracção significa inequivocamente que, em consequência de ter atravessado a janela, a partícula adquiriu uma certa probabilidade de ser localizada em pontos de E_2 que nunca poderia atingir se continuasse a possuir uma quantidade de movimento tal que $p_x = 0$. Noutros termos, somos forçados a atribuir a p_x uma incerteza Δp_x não nula e o problema consiste em obter uma estimativa razoável do valor de Δp_x à direita de E_1 , quando a posição é conhecida com uma incerteza Δx .

Para obter uma ideia de grandeza deste valor de Δp_x , observaremos que o primeiro máximo de intensidade é muito mais acentuado que os seguintes, de forma que consideraremos que é a posição dos primeiros mínimos que define a importância do fenómeno de difracção. Dito noutros termos, suporemos que este fenómeno é caracterizado pela possibilidade de encontrar a partícula sobre E_2 em toda a zona compreendida entre os pontos que são tais que

$$(24') \quad |\operatorname{sen} \alpha_1| = \frac{\lambda}{\Delta x}$$

Esta relação evidencia que o fenómeno de difracção será tanto mais significativo quanto maior for o valor de λ e menores as dimensões da janela, o que parece lógico. Seja como for, para que ^{uma partícula} ~~um ponto~~ vinda da janela possa alcançar um destes pontos, caracterizados pelo valor α_1 , ser-lhe-á necessária uma quantidade de movimento $p \pm \Delta p_x$ onde, evidentemente

$$\Delta p_x = \frac{p + \Delta p_x}{2} |\operatorname{sen} \alpha_1| \approx p |\operatorname{sen} \alpha_1| = \frac{h}{\lambda} |\operatorname{sen} \alpha_1|$$

Assim, somos levados a atribuir ao valor de p_x , após a travessia da janela, uma incerteza que, tendo em conta (24') será

$$(25) \quad \Delta p_x \approx \frac{h}{\lambda} \frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{h}{\Delta x}$$

quer dizer, tal que

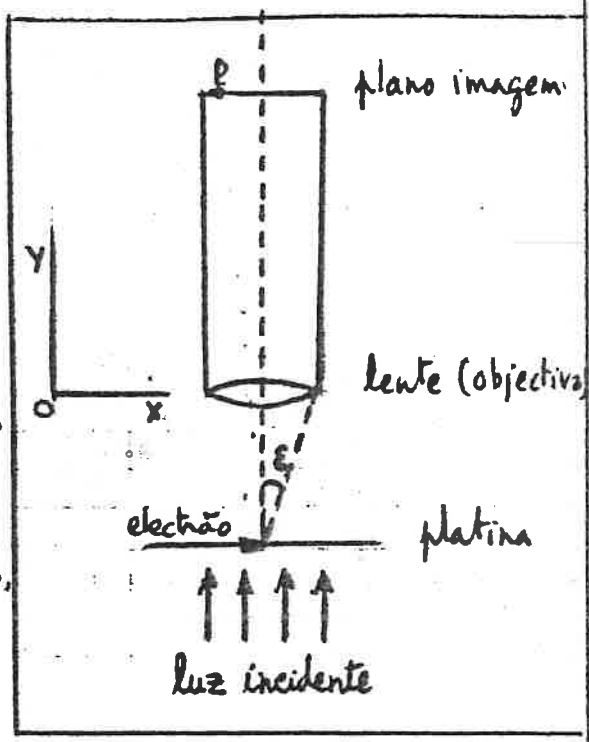
(26)

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

em acordo qualitativo com as relações de Heisenberg

Um segundo exemplo de uma experiência idealizada, tendente ainda a permitir a determinação da posição de uma partícula cuja quantidade de movimento é perfeitamente conhecida, corresponde à utilização de um microscópio ideal dito, por vezes, o "microscópio de Heisenberg". Para fixar as ideias, suporemos que a partícula é um electrão, que se desloca horizontalmente na platina do microscópio, e que é iluminado por um feixe de fótons (de frequência ν e comprimento de onda λ) dirigido verticalmente de baixo para cima

A realização da medida implica que um fóton seja difundido pelo electrão (por efeito Compton) de forma a penetrar no microscópio, e um resultado clássico diz-nos que o conhecimento da localização do ponto imagem P não permite inferir a posição do objecto na platina senão com uma incerteza que é, pelo menos, da ordem de



$$(27) \quad \Delta x = \frac{\lambda}{2 \sin \epsilon}$$

onde ϵ é a abertura do microscópio (ver figura). Esta é a célebre fórmula do poder separador do microscópio que, no caso em que o ângulo ϵ é suficientemente pequeno, o que admitiremos aqui para simplificar, equivale praticamente a escrever

$$(27') \quad \Delta x = \frac{\lambda}{2\epsilon}$$

Claro está que a difusão Compton do fóton pelo electrão modifica a quantidade de movimento deste último. Definindo o eixo OX segundo a velocidade inicial do electrão (OY será definido segundo a velocidade dos fótons incidentes) a equação de conservação da projecção da quantidade de movimento de um -

cimento segundo Ox será

$$p_x = p'_x + \frac{h\nu'}{c} \sin \alpha$$

onde α é o ângulo que o fóton difundido faz com Ox . Ora, para que o fóton penetre no microscópio, é obrigatório que α seja inferior a ε e, como conseqüência ε pequeno, o mesmo acontecerá a α ; por outro lado, demonstra-se facilmente que ν e ν' só diferem por termos da ordem de α ou de α^2 , que é lícito desprezar, de maneira que a equação precedente permite escrever

$$p_x - p'_x \approx \frac{h\nu}{c} \alpha$$

Como se ignora o valor exacto de α , que pode variar entre $-\varepsilon$ e $+\varepsilon$, teremos uma incerteza Δp_x no valor de p_x cuja ordem de grandeza é

$$\Delta p_x \approx \frac{h\nu}{c} \cdot 2\varepsilon = \frac{2\varepsilon h}{\lambda}$$

e vem, para o produto das incertezas

$$\Delta p_x \Delta x \approx \frac{2\varepsilon h}{\lambda} \cdot \frac{\lambda}{2\varepsilon} = h$$

Como acontecia no exemplo anterior, é sempre possível modificar as condições de realização desta experiência ideal (nomeadamente fazendo variar o comprimento de onda da radiação utilizada) de forma a diminuir arbitrariamente o valor de uma das incertezas. Mas tal benefício arrasta inevitavelmente um acréscimo correlativo no valor da outra incerteza e esta é a razão de ser das relações de Heisenberg.

7. A complementaridade de Bohr

Desde o começo da Mecânica ondulatória verificaram-se divergências quanto ao significado e à interpretação física do formalismo matemático da teoria e, num outro contexto, tais divergências subsistem ainda hoje. Elas podem exprimir-se até certo ponto pela interpretação atribuída às próprias relações de Heisenberg, cuja importância conceptual é efectivamente muito grande. Com o risco de simplificar excessivamente o problema, diremos que se trata

de decidir se uma desigualdade do tipo

$$\Delta x_x \Delta p_x \geq \hbar/2$$

significa que não podemos ~~conhecer~~^{prever} simultaneamente e com uma precisão arbitrária o valores de duas grandezas canonicamente conjugadas (as quais correspondem a operadores que não comutam) ou, mais radicalmente, se tem sequer sentido atribuir à partícula valores de x_x e de p_x bem determinados, ainda que desconhecidos. Se bem que esta terminologia não esteja universalmente aceite, diremos que, na primeira hipótese, as relações de Heisenberg são consideradas com simples relações de incerteza e, na segunda hipótese, como relações de indeterminação. De facto, e em grau a oposição de alguns dos principais criadores da teoria quântica (Einstein, Schrödinger, de Broglie etc) foi o segundo ponto de vista que prevaleceu, embora dentro dessa corrente se possam distinguir concepções diferentes.

Para certos teóricos, a Mecânica quântica não é, na verdade, senão um puro formalismo matemático que permite prever exactamente o resultado estatístico das medidas possíveis. Saber qual o significado físico das grandezas que intervêm nesse formalismo e, nomeadamente, qual a imagem do dualismo onda-córculo resultante da teoria, parece-lhes um problema sem significado físico preciso ou, se se preferir, de natureza essencialmente "metafísica". Mais geralmente, o único objectivo duma teoria física seria, deste ponto de vista, a precisão tão completa quanto possível dos resultados susceptíveis de verificação experimental. Trata-se de uma concepção que podemos chamar pitagórica, a beleza e o significado da Ciência reduzindo-se à harmonia dos números, e é fácil atribuir-lhe fundas raízes positivistas ou neo-positivistas.

Tal não é a concepção de Bohr e da chamada "Escola de Copenhague" (Bohr, Born, Heisenberg, Pauli, Dirac etc) que, olhando as relações de Heisenberg como relações de indeterminação, tem por isso negado qualquer sentido ao problema físico do dualismo onda-córculo. Para estes físicos, a matéria e a luz

formem efectivamente propriedades ondulatórias e propriedades corpusculares, mas estas propriedades manifestam-se de uma forma desconhecida em Física clássica (quer dizer, ao nível da nossa experiência quotidiana), o que Bohr procurou exprimir dizendo que eram propriedades complementares

Assim, uma partícula de matéria ou de luz não seria nem uma onda nem um corpúsculo, mas algo de outro, algo que ultrapassa o nosso conceito intuitivo de origem macroscópica, e que se manifestará ora como onda ora como corpúsculo. Para tomar um exemplo simples, numa experiência de interferências realizada com um dispositivo de Young, a partícula manifestar-se-ia como onda ao atravessar simultaneamente os dois orifícios do écran e seria observada como corpúsculo ao produzir uma mancha fortemente localizada na emulsão fotográfica do detector. Pode aliás demonstrar-se sem dificuldade, a partir das relações de Heisenberg, que qualquer tentativa para determinar qual o orifício do écran que teria sido atravessado pela partícula implicaria, inevitavelmente, o desaparecimento das franjas de interferência.

Em termos mais gerais, sempre que o dispositivo experimental acentua as propriedades corpusculares da partícula, a manifestação das suas propriedades ondulatórias não pode deixar de ser afectada, e reciprocamente. São duas propriedades ou dois conceitos "complementares" que, como sempre acontece, jogam as escondidas como as duas faces de uma moeda: à medida que uma delas se evidencia a outra esbate-se.

Exemplos de grandezas complementares são-nos dados por todos os pares de variáveis às quais correspondem operadores que não comutam; é o caso das coordenadas de posição com as componentes da quantidade de movimento, ou das componentes do momento angular entre si. Mas é fácil multiplicar tais exemplos, e veremos adiante a importância da complementaridade dos conceitos de energia cinética e de energia potencial. Embora com certo risco de delírio verbal, pode mesmo dizer-se que os conceitos de causalidade e de descrição

espacio-temporal são complementares.

Nesta perspectiva, é impossível conceber a partícula como um ser bem localizado no seio de uma onda física extensa, mas se se pretende obter uma imagem do micro-objecto, há que imaginar um corpúsculo "potencialmente presente" em todos os pontos do espaço em que a intensidade da onda é não nula, atribuindo a essa potencialidade de presença uma densidade proporcional à intensidade local da onda. Electrão ou fóton serão pois vistos como seres proteiformes, manifestando-se com propriedades ondulatórias ou corpusculares consoante as condições em que forem colocados e, nomeadamente, consoante a operação de medida que se pretender efectuar sobre eles.

Poder-se-á acrescentar que a formulação actual da Mecânica quântica tem sido objecto de sérias críticas, as quais soube responder com perfeita lógica ainda que nem sempre de forma muito convincente. Essas críticas, que foram geralmente formuladas sob a forma de "paradoxos" (paradoxo de Einstein-Podolsky-Rosen, paradoxo do gato de Schrödinger, paradoxo do amigo de Wigner etc) deram aos a discussão muito interessante entre alguns dos maiores físicos do século. Neste momento, há todas as razões para crer na coerência do presente formalismo, o qual ainda não conduziu a qualquer pensão em desacordo com as medidas experimentais; permanece todavia aberto o problema de saber se a teoria actual é realmente "completa" e não deverá vir a ser substituída por outra, mais ambiciosa e mais fecunda.

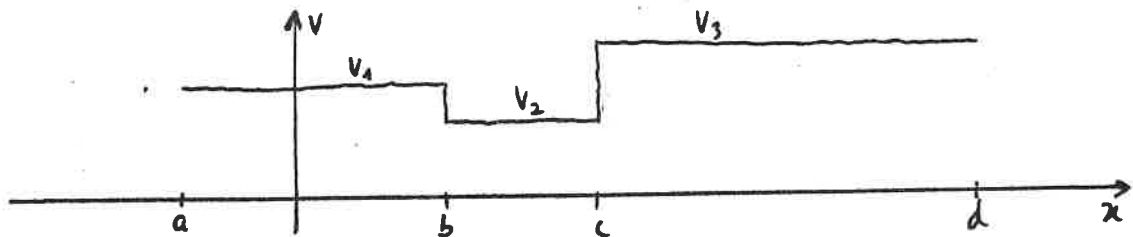
Potencial rectangular

8

- Bibliografia , D. Bohm, "Quantum theory" cap. XI
D. I. Blokhintsev, "Mécanique quantique" cap. XVI
A. Messiah, "Mécanique quantique", tome I cap. III

1. Potenciais rectangulares

As equações da Mecânica quântica só são solúveis de forma exacta para um conjunto muito restrito de sistemas, quer dizer, apenas para algumas formas do potencial $V(\vec{r})$. Um caso particularmente simples, do ponto de vista matemático, corresponde aos problemas unidimensionais em que o potencial tem um certo valor constante V_1 na região compreendida entre os pontos a e b , um outro valor constante V_2 na região compreendida entre os pontos b e c , um outro valor constante V_3 na região compreendida entre os pontos c e d etc. Por um abuso de linguagem é hábito dizer-se, nestas condições, que a partícula se propaga sob a acção de potenciais rectangulares



É claro que, para um potencial $V = \text{constante}$ a eq. de Schrödinger unidimensional escreve-se

$$(1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

e verifica-se imediatamente que a solução mais geral desta equação que corresponde a uma partícula de energia bem determinada tem a forma

$$(2) \quad \psi(x,t) = \left\{ A \exp\left[\frac{i\hbar x}{\hbar}\right] + B \exp\left[-\frac{i\hbar x}{\hbar}\right] \right\} \exp\left[-\frac{iEt}{\hbar}\right]$$

onde A e B são constantes, e a energia E , a quantidade de movimento p e o potencial V estão relacionados pela equação clássica

$$(3) \quad p = \sqrt{2m(E-V)}$$

Poder-se-iam considerar soluções da equação de Schrödinger mais gerais do que (2), nomeadamente combinações lineares de soluções deste tipo, mas tais soluções mais gerais não correspondem a partículas com energia bem definida. limitar-nos-emos aqui

o caso particular das soluções do tipo (2) as quais se exprimem pela sobreposição de duas ondas planas monocromáticas com a mesma frequência, a primeira propagando-se no sentido positivo do eixo Ox , a segunda no sentido contrário.

Porque sabemos escrever a ~~forma~~ função ψ na região onde o potencial tem o valor constante V_k , que designaremos por ψ_k , o problema concreto reduz-se à conectar essas diversas funções $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ de forma a definir em todo o espaço uma única função ψ que satisfaça as condições de regularidade impostas a qualquer função de onda. Mais precisamente, trata-se de ajustar as diversas funções $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ de maneira a que, nos pontos em que o potencial varia bruscamente, a função de onda e a sua derivada permaneçam contínuas. Mas, antes de abordar a resolução deste problema, convém fazer dois comentários de carácter geral.

Antes de mais, deve observar-se que tais potenciais rectangulares não podem ser considerados senão como idealizações, como extrapolações de situações físicas concretas. Na verdade, nos pontos em que o potencial varia bruscamente, haverá que atribuir forças de intensidade infinita, o que só pode ser interpretado como a passagem ao limite de uma variação muito rápida de V , à qual corresponde realmente uma força de grande intensidade mas finita. O estudo de potenciais rectangulares justifica-se, antes de mais, pela simplicidade matemática do problema correspondente, as conclusões assim obtidas permanecendo, até certo ponto, válidas nos casos fisicamente mais significativos, em que se tem uma variação do potencial rápida mas contínua.

Em segundo lugar, é útil neste contexto retomar as analogias de comportamento entre ondas de matéria e ondas electromagnéticas. Considerando a equação de propagação das ondas electromagnéticas num meio material definido pelo índice de refração $n(x, y, z)$

$$\nabla^2 \phi - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0 \quad \text{com } n = n(\vec{r})$$

e limitando-nos às soluções monocromáticas (fótons de energia constante) do tipo

3 $\phi(\vec{r}, t) = u(\vec{r}) \exp[-iEt/\hbar]$, verificamos que $u(\vec{r})$ satisfaz a equação

$$\nabla^2 u(\vec{r}) + \frac{\hbar^2(\vec{r}) E^2}{\hbar^2 c^2} u(\vec{r}) = 0$$

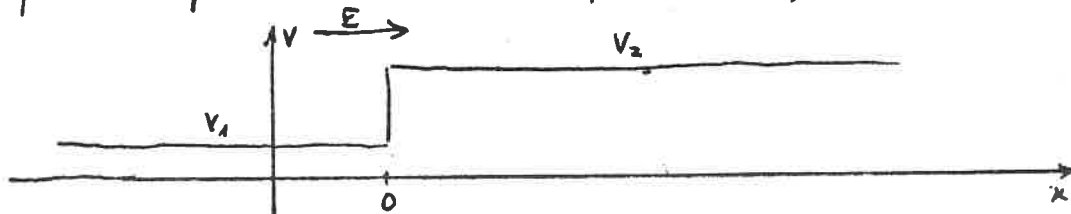
A um índice de refração $n(\vec{r})$ vai corresponder um potencial $V(\vec{r})$ independente do tempo. Considerando uma solução monocrômica da equação de Schrödinger $\psi(\vec{r}, t) = u(\vec{r}) \exp[-iEt/\hbar]$ deduzimos que $u(\vec{r})$ deve satisfazer a equação aos valores próprios do operador hamiltoniano

$$\nabla^2 u(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\vec{r})] u(\vec{r}) = 0$$

As duas equações são formalmente análogas salvo que o papel desempenhado em óptica pelo índice de refração cabe, em mecânica quântica, a uma certa função do potencial; tal conclusão já era, aliás, nossa conhecida, pois que esteve na própria base da descoberta da equação de Schrödinger. Mas, se assim é, uma região em que o potencial é constante deve anemelhar-se a um meio óptico homogêneo, e a passagem de uma região onde o potencial tem o valor constante V_1 a outra região onde o potencial tem o valor constante $V_2 \neq V_1$ corresponde à transição de dois meios ópticos homogêneos — por exemplo a passagem de uma onda luminosa do ar para a água ou da água para o ar. Pode portanto esperar-se desde já que o estudo dos potenciais rectangulares conduza a prever fenómenos de reflexão e transmissão das ondas broglianas semelhantes aos fenómenos clássicos da óptica electromagnética.

2. Penetração de uma barreira de extensão infinita (caso $E > V_2$)

Para começar, consideremos que o potencial tem numa região do espaço, à esquerda do ponto de discontinuidade, o valor V_1 , e à direita deste ponto o valor V_2



Para fixar ideias, suponhamos $V_2 > V_1$, com o propósito de simplificar a escrita.

Escolhamos como origem de coordenadas o ponto onde ocorre a descontinuidade no valor do potencial.

O problema estará fisicamente definido se supusermos que se trata de estudar o comportamento de uma partícula (ou feixe de partículas) vinda da esquerda com uma energia E bem determinada. Por na, supõe-se que $E > V_2$ (e, em consequência $E > V_1$), adiante discutiremos a hipótese contrária.

Na região à esquerda da descontinuidade, correspondente a valores negativos de x , a solução mais geral da equação de onda é da forma (2), o que significa que a parte da função de onda independente de t é

$$(4) \quad u_1(x) = A \exp\left[\frac{i p_1 x}{\hbar}\right] + B \exp\left[-\frac{i p_1 x}{\hbar}\right]$$

com $p_1 = \sqrt{2m(E-V_1)}$. O primeiro termo traduz a existência de uma onda plana e monocromática deslocando-se da esquerda para a direita, isto é, uma onda incidente sobre a região onde reina o potencial V_2 , o segundo termo corresponde a uma onda semelhante mas deslocando-se da direita para a esquerda, o que quer dizer que deve ser interpretado como uma onda reflectida pela descontinuidade do potencial.

Na região em que o potencial tem o valor V_2 , teremos em princípio soluções formalmente análogas às precedentes, comportando aliás a mesma dependência temporal, mas em que figura, no lugar de p_1 , a constante $p_2 = \sqrt{2m(E-V_2)}$. Mas dos dois termos desta solução geral há que excluir o que corresponde à exponencial negativa, expressão de uma onda propagando-se da direita para a esquerda sem qualquer significado físico. Resta-nos apenas a onda transmitida, em movimento da esquerda para a direita que, omitindo o factor dependente de t , se escreve

$$(5) \quad u_2(x) = C \exp\left[\frac{i p_2 x}{\hbar}\right]$$

É claro que as constantes A , B e C não são independentes, visto que tem que ser fixadas de forma a assegurar a continuidade da função de onda e da sua derivada no ponto $x=0$. Por outras palavras, A , B e C devem ser tais que

5
se verificarem as condições

$$(6) \quad u_1(0) = u_2(0) \quad \frac{du_1(0)}{dx} = \frac{du_2(0)}{dx}$$

A primeira destas condições conduz a escrever

$$(7) \quad A + B = C$$

enquanto a segunda exige que seja

$$(8) \quad k_1(A - B) = k_2 C$$

e, a partir de (7) e (8), B e C exprimem-se em função de A pelas fórmulas

$$(9) \quad B = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} A \quad C = \frac{2k_1}{k_1 + k_2} A$$

Assim, para dados valores de V_1 e V_2 , as amplitudes das ondas reflectida e transmitida exprimem-se univocamente em termos da amplitude da onda incidente; quanto ao valor de A, depende da intensidade do feixe de partículas considerado e, num sentido geral, é determinado pela condição de normalização.

No caso unidimensional, a expressão da densidade de corrente de probabilidade

$$(10) \quad j = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right)$$

conduz a escrever para as ondas incidente, reflectida e transmitida

$$(11) \quad j_I = \frac{|A|^2}{2m} \hbar k_1 \quad j_R = -\frac{|B|^2}{2m} \hbar k_1 = -\frac{|A|^2 (k_1 - k_2)^2}{2m (k_1 + k_2)^2} \hbar k_1 \quad j_T = \frac{|C|^2}{2m} \hbar k_2 = \frac{|A|^2 4k_1^2}{2m (k_1 + k_2)^2} \hbar k_2$$

Então, se definirmos um coeficiente de transmissão C_T pelo ~~coeficiente~~ cociente da densidade da corrente transmitida pela densidade de corrente incidente ou

$$(12) \quad C_T = \frac{j_T}{j_I} = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \quad ;$$

paralelamente, podemos definir um coeficiente de reflexão C_R pelo cociente do valor absoluto da densidade da corrente reflectida pela densidade da corrente incidente

$$(13) \quad C_R = \frac{|j_R|}{j_I} = \frac{(k_1 - k_2)^2}{(k_1 + k_2)^2}$$

e, com tais definições, a conservação do número de partículas do feixe ou a conservação

variações da probabilidade de presença) exprime-se pela relação

$$(14) \quad C_R + C_T = 1$$

Se compararmos estas previsões com as que resultam da Mecânica clássica, conta-se que, num caso como no outro, uma partícula de energia E se desloca com a quantidade de movimento $p_1 = \sqrt{2m(E-V_1)}$ à esquerda da discontinuidade de V e ~~com~~ com a quantidade de movimento $p_2 = \sqrt{2m(E-V_2)}$ à direita deste ponto. A diferença está, portanto, na introdução da onda reflectida que corresponderia, classicamente, à possibilidade de que a partícula adquira bruscamente, ao atingir o ponto de discontinuidade, uma quantidade de movimento $-p_1$. Tudo se passa como se uma discontinuidade no valor do potencial pudesse agir como se se tratasse de uma parede perfeitamente elástica para a partícula quântica, enquanto a partícula clássica em condições análogas prossegue imperturbavelmente o seu caminho da esquerda para a direita, acusando apenas uma diminuição da sua quantidade de movimento do valor p_1 para o valor p_2 .

Assim, a existência de uma onda reflectida (quer dizer, a existência de uma probabilidade não nula de que a partícula inverta o sentido do seu movimento num ponto onde o potencial sofre uma discontinuidade) é um fenómeno puramente quântico que é, aliás, inerente à teoria. De facto, se na solução (4) considerarmos $B=0$ (o que equivale a excluir a onda reflectida) as condições de continuidade expressas pelas relações (7) e (8) levariam a escrever

$$A = C \quad p_1 A = p_2 C$$

e dado que, por hipótese, $p_1 \neq p_2$, tais condições só seriam satisfeitas sendo $A=C=0$.

Por outro lado, a descrição do fenómeno não se modificaria significativamente se considerarmos $V_1 > V_2$ (com $E > V_1 > V_2$) o que mostra que a presença da onda reflectida está ligada à variação brusca do valor do potencial. De resto, sabemos que as previsões quânticas poderão diferir de maneira notável das previsões clássicas quando não se verificarem as chamadas "condições de validade da óptica geométrica" que se traduzem pela exigência do potencial variar pouco a pouco.

do comprimento de onda. Tal exigência não pode ser satisfeita quando se supõe uma variação descontínua do potencial e, daí, o aparecimento de um efeito qualitativamente novo que se exprime pela existência da onda reflectida. Quando a passagem do valor $V=V_1$ ao valor $V=V_2$ é suficientemente lenta a onda reflectida desaparece-se

3. Penetração de uma barreira de extensão infinita (caso $E < V_2$)

Retomemos o mesmo problema, mas considerando agora que o feixe de partículas incidente tem uma energia E bem determinada inferior a V_2 .

Em termos clássicos, o feixe incidente de ~~uma~~ quantidade de movimento $p_1 = \sqrt{2m(E-V_1)}$ não pode penetrar na região onde reina o potencial V_2 : basta observar que as partículas do feixe teriam uma energia cinética $T = E - V_2 < 0$ o que é manifestamente impossível. O feixe incidente será totalmente reflectido no ponto $x=0$ que se comporta como uma parede perfeitamente elástica.

Do ponto de vista quântico, há que começar por escrever as soluções da equação de Schrödinger nas regiões $x < 0$ ($V=V_1$) e $x > 0$ ($V=V_2$) para correctar tais soluções pelas condições de continuidade. Ora na região $x < 0$ temos a solução (4) que corresponde à ~~superposição~~ sobreposição de uma onda incidente de amplitude A e de uma onda reflectida de amplitude B :

$$(4) \quad u_1(x) = A \exp\left[+i \frac{\sqrt{2m(E-V_1)} x}{\hbar}\right] + B \exp\left[-i \frac{\sqrt{2m(E-V_1)} x}{\hbar}\right]$$

Na região $x > 0$ teremos a solução formalmente análoga

$$(15) \quad u_2(x) = C \exp\left[i \frac{\sqrt{2m(E-V_2)} x}{\hbar}\right] + D \exp\left[-i \frac{\sqrt{2m(E-V_2)} x}{\hbar}\right]$$

que se pode escrever sob a forma equivalente

$$(15') \quad u_2(x) = C \exp\left[-\frac{\sqrt{2m(V_2-E)} x}{\hbar}\right] + D \exp\left[+\frac{\sqrt{2m(V_2-E)} x}{\hbar}\right]$$

de maneira a que todas as quantidades que figuram nos radicais sejam estritamente positivas. Esta função (15') é uma combinação de duas exponenciais reais das quais a segunda não é uma função de onda possível porque tende a crescer

finito com x . Há pois que tomar $D=0$ e na região $x>0$ tomar a função de onda

$$(16) \quad u_2(x) = C \exp\left[-\frac{\sqrt{2m(V_2-E)} x}{\hbar}\right]$$

Para conectar as soluções (14) e (16) imponha, como anteriormente, as condições (6) que conduzem a escrever, neste caso

$$(17) \quad A+B=C \quad A-B = iC \sqrt{\frac{V_2-E}{E-V_1}}$$

que se dizem

$$(18) \quad A = \frac{C}{2} \left(1 + i \sqrt{\frac{V_2-E}{E-V_1}}\right) \quad B = \frac{C}{2} \left(1 - i \sqrt{\frac{V_2-E}{E-V_1}}\right)$$

Verifica-se imediatamente que o coeficiente de reflexão é agora igual a 1

$$C_R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{\left|1 - i \sqrt{\frac{V_2-E}{E-V_1}}\right|^2}{\left|1 + i \sqrt{\frac{V_2-E}{E-V_1}}\right|^2} = 1$$

o que significa que a corrente reflectida tem a mesma densidade que a corrente incidente. A conservação do número de partículas exige, em consequência que a corrente transmitida (a direita do ponto $x=0$) seja nula e, de facto, assim é; basta observar que, quando ψ é uma função real de x , então

$$j = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\right) = \frac{\hbar}{2mi} \left(u \frac{\partial u}{\partial x} - u \frac{\partial u}{\partial x}\right) \equiv 0$$

Existe, todavia, uma probabilidade não nula de encontrar partículas no interior da barreira, probabilidade que decresce exponencialmente com o valor de x ($x>0$) e tanto mais rapidamente quanto maior a diferença $|E-V_2|$. É o fenómeno correspondente à onda evanescente da teoria da reflexão total em Óptica electromagnética: neste caso, o campo electromagnético no segundo meio é não nulo (ainda que a sua intensidade diminua exponencialmente com a distância à superfície de separação dos dois meios ópticos) mas o valor médio do fluxo do vector de Poynting, que traduz a transmissão de energia, é nulo. As ondas evanescentes podem ser directamente observadas no laboratório e veremos adiante as importantes consequências que resultam da existência de ondas evanescentes em Mecânica quântica mas, antes disso discutiremos um problema teórico interessante

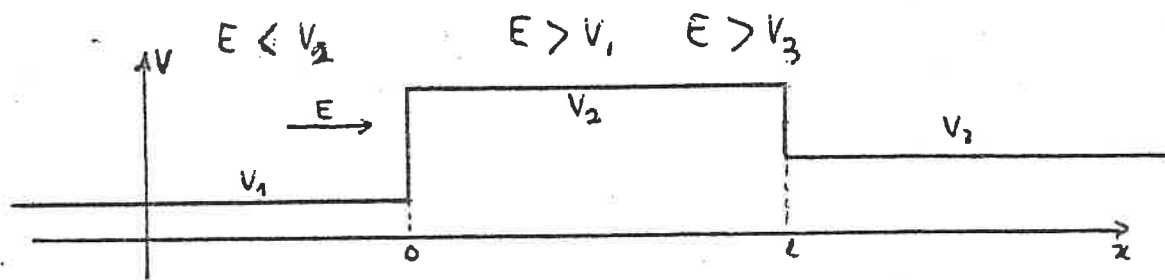
Na verdade, pode perguntar-se se o argumento invocado para excluir, classicamente, a possibilidade de que a partícula penetre na região $x > 0$ não permanece válido em Mecânica quântica. Visto que, por hipótese, a energia total E é inferior à energia potencial, a partícula quântica, como a partícula clássica, vai adquirir nessa região uma energia cinética negativa, o que parece difícil de entender.

Orá o argumento deixa de ser válido em Mecânica quântica em consequência das relações de Heisenberg. A energia potencial é definida em função das coordenadas, o que significa que o valor da energia potencial da partícula está afectado de uma ~~incerteza~~ indeterminação que depende da indeterminação da sua posição. Quanto à energia cinética, é definida em termos da quantidade de movimento, e uma energia cinética determinada equivale a uma quantidade de movimento determinada (a menos do sinal algébrico). Como os operadores correspondentes à posição e à quantidade de movimento não comutam, o mesmo acontece aos operadores correspondentes à energia potencial e à energia cinética — o que significa que, em geral, não se pode atribuir a uma partícula uma energia potencial e uma energia cinética simultaneamente bem determinadas.

Assim, se é exacto afirmar que o operador quântico "energia total" é a soma dos operadores energia cinética e energia potencial, nem por isso é lícito concluir que o valor da energia total de uma partícula é a soma dos valores da sua energia cinética e da sua energia potencial. A menos que o potencial tenha um valor constante em todo o espaço (o que equivale, fisicamente, a supor que ele é nulo), ~~quando a energia total de uma partícula tem um valor perfeitamente determinado, a sua energia cinética e a sua energia potencial são sempre afectadas por ~~uma~~ indeterminação não nula. Ve-se que as relações de Heisenberg impedem a utilização ao nível quântico de um argumento que pode ser considerado decisivo ao nível clássico.~~

4. Travessia de uma barreira de extensão finita. Efeito túnel

Consideremos agora o caso em que na região $x < 0$ reina o potencial $V = V_1$, na região compreendida entre os pontos $x = 0$ e $x = l$ o potencial $V = V_2$, e na região $x \gg l$ o potencial $V = V_3$, onde V_1, V_2 e V_3 são constantes. Como vamos supor $V_2 > V_3$ e $V_2 > V_1$ falaremos de uma barreira de potencial de extensão finita (se admitirmos que $V_2 < V_3$ e $V_2 < V_1$ diríamos que se trata de um poço de potencial, mas não discutiremos esse caso aqui). Vamos considerar a situação mais interessante, em que a energia da partícula ou do feixe de partículas é inferior a V_2 .



Do ponto de vista clássico, qualquer partícula vinda de esquerda com uma energia total E tal que $V_1 < E < V_2$ veria a sua quantidade de movimento invertida no ponto $x = 0$, o qual se comporta como uma parede perfeitamente elástica. Para tratar o problema no quadro quântico, começaremos por escrever as soluções de equações de onda nas três regiões consideradas; omitindo o factor $\exp[-iEt/\hbar]$, que é o mesmo para as três soluções, temos

$$(19) \quad u_1(x) = A \exp\left[+\frac{i k_1 x}{\hbar}\right] + B \exp\left[-\frac{i k_1 x}{\hbar}\right] \quad k_1 = \sqrt{2m(E-V_1)} \quad (x < 0)$$

$$(20) \quad u_2(x) = C \exp\left[-\frac{k_2 x}{\hbar}\right] + D \exp\left[+\frac{k_2 x}{\hbar}\right] \quad k_2 = \sqrt{2m(V_2-E)} \quad (0 < x < l)$$

$$(21) \quad u_3(x) = F \exp\left[+\frac{i k_3 x}{\hbar}\right] \quad k_3 = \sqrt{2m(E-V_3)} \quad (x > l)$$

Observe-se que na solução $u_2(x)$ não consideramos $D=0$ e que, na solução $u_3(x)$, suprimimos já o termo correspondente à exponencial negativa, que representaria uma onda propagando-se da direita para a esquerda sem qualquer significado.

É claro que a grandeza que tem aqui maior conteúdo físico é a relação

entre a densidade da corrente incidente à esquerda da barreira e a densidade da corrente transmitida pela barreira. Por outras palavras, interessa sobretudo calcular o coeficiente de transmissão da barreira

$$(22) \quad C_T = \frac{y_T^{(3)}}{y_I^{(1)}} = \frac{|F|^2 \hbar^3}{|A|^2 \hbar^1}$$

e o facto deste coeficiente não ser nulo é conhecido pelo nome sugestivo de efeito túnel. O cálculo do valor de C_T equivale a relacionar as intensidades $|A|^2$ e $|F|^2$, e tal relação é, evidentemente, uma consequência das condições de continuidade nos pontos $x=0$ e $x=l$.

No ponto $x=l$, deve ser $u_2 = u_3$ e $\frac{du_2}{dx} = \frac{du_3}{dx}$, quer dizer

$$F \exp\left[\frac{i\hbar_3 l}{\hbar}\right] = D \exp\left[\frac{\hbar_2 l}{\hbar}\right] + C \exp\left[-\frac{\hbar_2 l}{\hbar}\right]$$

$$\frac{i\hbar_3}{\hbar} F \exp\left[\frac{i\hbar_3 l}{\hbar}\right] = \frac{\hbar_2}{\hbar} \left\{ D \exp\left[\frac{\hbar_2 l}{\hbar}\right] - C \exp\left[-\frac{\hbar_2 l}{\hbar}\right] \right\}$$

ou, resolvendo o sistema,

$$(23) \quad D = \frac{F}{2} \left(1 + \frac{i\hbar_3}{\hbar_2}\right) \exp\left[\frac{i\hbar_3 l}{\hbar} - \frac{\hbar_2 l}{\hbar}\right] \quad C = \frac{F}{2} \left(1 - \frac{i\hbar_3}{\hbar_2}\right) \exp\left[\frac{i\hbar_3 l}{\hbar} + \frac{\hbar_2 l}{\hbar}\right]$$

fórmulas que determinam C e D em função de F . Analogamente, as condições de continuidade no ponto $x=0$, quer dizer $u_1 = u_2$ e $\frac{du_1}{dx} = \frac{du_2}{dx}$, arrastam

$$A + B = C + D \quad \frac{i\hbar_1}{\hbar} (A - B) = \frac{\hbar_2}{\hbar} (D - C)$$

o que conduz a escrever

$$(24) \quad A = \frac{C}{2} \left(1 + \frac{i\hbar_2}{\hbar_1}\right) + \frac{D}{2} \left(1 - \frac{i\hbar_2}{\hbar_1}\right) \quad B = \frac{C}{2} \left(1 - \frac{i\hbar_2}{\hbar_1}\right) + \frac{D}{2} \left(1 + \frac{i\hbar_2}{\hbar_1}\right)$$

Introduzindo as duas relações (23) na primeira das equações (24) obtém-se a relação pretendida entre o valor de A e de F

$$A = \frac{F}{4} \exp\left[\frac{i\hbar_2 l}{\hbar}\right] \left\{ \left(1 + \frac{i\hbar_2}{\hbar_1}\right) \left(1 - \frac{i\hbar_3}{\hbar_2}\right) \exp\left[\frac{\hbar_2 l}{\hbar}\right] + \left(1 - \frac{i\hbar_2}{\hbar_1}\right) \left(1 + \frac{i\hbar_3}{\hbar_2}\right) \exp\left[-\frac{\hbar_2 l}{\hbar}\right] \right\}$$

e, se tomarmos os quadrados dos módulos, somos levados sem dificuldade à relação

$$|A|^2 = \frac{|F|^2}{16} \left\{ \left(1 + \frac{k_2^2}{k_1^2} + \frac{k_3^2}{k_1^2} + \frac{k_3^2}{k_1^2} \right) \left(\exp\left[\frac{2k_2 l}{\hbar}\right] + \exp\left[-\frac{2k_2 l}{\hbar}\right] \right) + 2 \left(1 - \frac{k_3^2}{k_1^2} + \frac{k_3^2}{k_1^2} - \frac{k_3^2}{k_1^2} + 4 \frac{k_3^2}{k_1^2} \right) \right\}$$

Orá, sabemos que

$$\frac{e^x + e^{-x}}{2} = \cosh x \quad \cosh 2x = 1 + 2 \sinh x$$

e, portanto, podemos igualmente escrever

$$|A|^2 = \frac{|F|^2}{8} \left\{ \left(1 + \frac{k_2^2}{k_1^2} + \frac{k_3^2}{k_1^2} + \frac{k_3^2}{k_1^2} \right) \cosh\left[\frac{2k_2 l}{\hbar}\right] + 1 - \frac{k_3^2}{k_1^2} + \frac{k_3^2}{k_1^2} - \frac{k_3^2}{k_1^2} + 4 \frac{k_3^2}{k_1^2} \right\}$$

ou

$$|A|^2 = \frac{|F|^2}{4} \left\{ \left(1 + \frac{k_3^2}{k_1^2} + \frac{k_3^2}{k_1^2} \right) + \left(1 + \frac{k_2^2}{k_1^2} + \frac{k_3^2}{k_1^2} + \frac{k_3^2}{k_1^2} \right) \sinh\left[\frac{k_2 l}{\hbar}\right] \right\}$$

ou ainda

$$(25) \quad |A|^2 = \frac{|F|^2}{4} \left\{ \left(1 + \frac{k_3^2}{k_1^2} \right)^2 + \left(1 + \frac{k_2^2}{k_1^2} \right) \left(1 + \frac{k_3^2}{k_1^2} \right) \sinh\left[\frac{k_2 l}{\hbar}\right] \right\}$$

e o coeficiente de transmissão da barreira é, evidentemente

$$(26) \quad C_T = \frac{4}{\left(\frac{k_1 + k_3}{k_1 k_3} \right)^2 + \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{k_1 k_3} \right) \left(\frac{k_2^2 + k_3^2}{k_1^2} \right) \sinh\left[\frac{k_2 l}{\hbar}\right]}$$

Um caso particular com importância prática corresponde a considerar $V_1 = V_3$, isto é, $k_1 = k_3$. Nesse caso as fórmulas simplificam-se muito e vem, para o coeficiente de transmissão

$$(27) \quad C_T = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_1}{2k_2} + \frac{k_2}{2k_1} \right)^2 \sinh\left[\frac{k_2 l}{\hbar}\right]}$$

A possibilidade de que uma partícula de energia E atavarse uma barreira de potencial com $V > E$ (efeito túnel) é um efeito puramente quântico que tem consequências muito importantes. Por exemplo, a emissão de partículas α por certos núcleos instáveis (fenômeno da radioatividade α) ou a emissão de elétrons por metais submetidos a campos elétricos suficientemente intensos (fenômeno da emissão fria) são manifestações observáveis do efeito túnel.

VI

Osciladores harmônicos

1. Importância do problema
2. O oscilador linear harmônico e o método de fatorização
3. O oscilador linear harmônico e o método polinomial
4. Polinômios de Hermite
5. A energia do estado fundamental e as relações de Heisenberg.
6. O oscilador harmônico tridimensional. Degenerescência e simetria.

1. Introdução: importância do problema

A teoria do oscilador harmónico é importante em mecânica quântica principalmente por duas razões. Por um lado, porque certos problemas físicos interessantes se reduzem, pelo menos formalmente, ao problema do oscilador harmónico; assim é, por exemplo, no caso do campo electromagnético que, num certo sentido, pode ser considerado equivalente a um conjunto de um número infinito de osciladores harmónicos. Por outro lado, e esse facto merece destaque, porque uma grande variedade de potenciais pode ser representado em primeira aproximação por um potencial harmónico. O problema é bem conhecido em mecânica clássica mas voltamos a pena retomá-lo rapidamente.

Limitemo-nos a considerar, por razões de simplicidade, um problema unidimensional, no qual intervêm apenas a coordenada q . Se este potencial tiver um mínimo no ponto q_0 e se efectuarmos um desenvolvimento limitado em torno deste ponto, vem:

$$V(q) = V(q_0) + (q - q_0) V'(q_0) + \frac{(q - q_0)^2}{2!} V''(q_0) + \dots$$

O primeiro termo é constante e, portanto, sem significado físico (corresponde a uma força nula); o segundo termo é nulo porque, por hipótese, V é mínimo em q_0 e, em consequência, $V'(q_0) = 0$. O desenvolvimento pode escrever-se

$$V(q) \approx \frac{V''(q_0)}{2!} q^2 + \dots$$

o que traduz que, em primeira aproximação o potencial $V(q)$ pode ser substituído por um potencial harmónico. Mais precisamente, poderemos por

$$V(q) \approx \frac{V''(q_0)}{2!} q^2 + \frac{V'''(q_0)}{3!} q^3 + \dots$$

e um tal potencial é dito anarmónico, os termos em q^3, q^4, \dots sendo chamados os termos de anharmonicidade. É óbvio que o raciocínio se generaliza ao caso em que o sistema considerado tem dois ou mais graus de liberdade.

Comencaremos pelo estudo do oscilador harmônico linear por um método de integrações particularmente simples, o método de fatorização. Depois examinaremos o problema a três dimensões, e aproveitaremos a ocasião para introduzir um método de integrações mais geral dito o método polinomial.

2. O oscilador linear harmônico e o método de fatorização

O hamiltoniano clássico do oscilador linear harmônico escreve-se

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

onde ω_0 ou ω é frequência clássica de vibrações

$$\omega = \sqrt{K/m}$$

expressa em termos da constante de força K e da massa m da partícula.

Nestas condições, a equação em valores próprios do operador hamiltoniano escreve-se

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

ou ainda, introduzindo a nova variável y e a nova constante ϵ ,

$$(2) \quad y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad \epsilon = \frac{2}{\hbar\omega} E$$

temos

$$(2') \quad \left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2 \right) \phi_\epsilon(y) = -\epsilon \phi_\epsilon(y) \quad H \phi_\epsilon = -\epsilon \phi_\epsilon$$

Para integrar esta equação pelo método de fatorização vamos tirar proveito das duas relações operatoriais

$$(3) \quad \left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2 \right) + 1 = \left(\frac{d}{dy} - y \right) \left(\frac{d}{dy} + y \right) \quad H + 1 = M^- M^+$$

$$(4) \quad \left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2 \right) - 1 = \left(\frac{d}{dy} + y \right) \left(\frac{d}{dy} - y \right) \quad H - 1 = M^+ M^-$$

que se verificam sem dificuldade. Assim, introduzindo (3) em (1') vem

$$(5) \quad \left(\frac{d}{dy} - y \right) \left(\frac{d}{dy} + y \right) \phi_\epsilon = -(\epsilon - 1) \phi_\epsilon$$

ou ainda, se multiplicarmos à esquerda por $\frac{d}{dy} + y$

$$\left(\frac{d}{dy} + y\right) \left(\frac{d}{dy} - y\right) \left(\frac{d}{dy} + y\right) \phi_\epsilon = -(\epsilon - 1) \left(\frac{d}{dy} + y\right) \phi_\epsilon$$

Se designarmos por $\Theta_\epsilon(y)$ a função

$$(6) \quad \Theta_\epsilon(y) = \left(\frac{d}{dy} + y\right) \phi_\epsilon(y)$$

a equação precedente toma a forma

$$\left(\frac{d}{dy} + y\right) \left(\frac{d}{dy} - y\right) \Theta_\epsilon = -(\epsilon - 1) \Theta_\epsilon$$

ou, tendo em conta (4),

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2\right) \Theta_\epsilon = -(\epsilon - 2) \Theta_\epsilon ;$$

esta equação significa que, sendo ϕ_ϵ a função própria correspondente ao valor próprio ϵ , Θ_ϵ definida por (6) é uma função própria correspondente ao valor próprio $\epsilon - 2$. Portanto, quando ϵ é um valor próprio, $\epsilon - 2$ será outro valor próprio e, por repetição do raciocínio, o mesmo poderá dizer-se de $\epsilon - 4$, $\epsilon - 6$, etc. Ora, qualquer que seja o valor de ϵ de que se parte, $\epsilon - 2n$ é um número negativo para um valor de n suficientemente grande conclusão inaceitável porque vamos demonstrar que todos os valores próprios são positivos.

Com efeito, se $\psi(y)$ é a função de estado, segue-se que

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(y) H \psi(y) dy = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d^2 \psi}{dy^2} dy + \frac{m\omega^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* y^2 \psi dy ;$$

a fórmula de integração por partes $\int f \frac{dg}{dy} dy = fg - \int g \frac{df}{dy} dy$, com $f = \psi^*$ e $g = \frac{d\psi}{dy}$ dá

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d^2 \psi}{dy^2} dy = \left[\psi^* \frac{d\psi}{dy} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dy} \frac{d\psi}{dy} dy = - \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\psi}{dy} \right|^2 dy$$

e, em consequência

$$\bar{E} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\psi}{dy} \right|^2 dy + \frac{m\omega^2}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} |y \psi|^2 dy > 0$$

Ora, no caso em que ψ coincide com uma função própria ϕ_ϵ , temos

$$\bar{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_\epsilon^* H \phi_\epsilon dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_\epsilon^* E \phi_\epsilon dy = E \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi_\epsilon|^2 dy = E$$

e conclui-se, efectivamente, que todos os valores próprios são positivos.

os valores pps
são os valores
médios nos
estados repre-
sentados pelas
funções pps

Para que, qualquer que seja ϵ , a sucessão dos valores próprios não tome valores negativos, é necessário que a sucessão termine para um dado valor de n ; por outras palavras, existe um valor próprio positivo ϵ_0 inferior a todos os outros e, designando a função própria correspondente por ϕ_0 , esta função deve ser tal que ϕ_{ϵ_0-2} seja nula. Com a notação utilizada acima, diremos que θ_0 , deve ser nula e (5) conduz a escrever

$$(7) \quad \boxed{\left(\frac{d}{dy} + y\right) \phi_0 = 0}$$

Observemos então que (5) se escreve, neste caso particular

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right) \left(\frac{d}{dy} + y\right) \phi_0 = -(\epsilon_0 - 1) \phi_0$$

e a condição (7) implica $(\epsilon_0 - 1) \phi_0 = 0$, ou

$$\epsilon_0 = 1$$

Obtemos, portanto a sucessão de valores próprios $\epsilon = 1, 3, 5, \dots$ quer dizer

$$(8) \quad \boxed{\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega} \quad (n \text{ inteiro})$$

de acordo com o postulado de quantificação introduzido por Planck para explicar a lei de Rayleigh-Jeans da teoria do corpo negro.

Para determinar as funções próprias correspondentes, comecemos por calcular ϕ_0 graças à equação (7). Uma integração imediata dá

$$(9) \quad \boxed{\phi_0 = A \exp[-y^2/2]}$$

que é uma simples função de Gauss; a constante A é determinada pela condição de normalização que conduz ao valor $\boxed{A = 1/\sqrt{\pi}}$

As outras funções próprias são determinadas a partir do conhecimento de ϕ_0 ; introduzindo (4) em (1') ~~em~~ e multiplicando à esquerda por

$\left(\frac{d}{dy} - y\right)$ vem

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right) \left(\frac{d}{dy} + y\right) \left(\frac{d}{dy} - y\right) \phi_\epsilon = -(\epsilon + 1) \left(\frac{d}{dy} - y\right) \phi_\epsilon$$

o que se pode igualmente escrever, reintroduzindo (4)

$$\left(\frac{d^2}{dy^2} - y^2\right) \left(\frac{d}{dy} - y\right) \phi_\epsilon = -(\epsilon + 2) \left(\frac{d}{dy} - y\right) \phi_\epsilon$$

Esta relação significa que $(\frac{d}{dy} - y) \phi_\varepsilon$ é a função própria correspondente ao valor próprio $\varepsilon + 2$ ou, por outras palavras, que se ϕ_n é a função própria que corresponde ao valor próprio E_n , a que corresponde ao valor próprio E_{n+1} será

$$\phi_{n+1} = (\frac{d}{dy} - y) \phi_n$$

Assim, todas as funções próprias podem ser calculadas a partir de ϕ_0 , a menos de uma constante multiplicativa determinada em cada caso pela condição de normalização.

(10)
$$\phi_n = A_n (\frac{d}{dy} - y)^n \phi_0 = A_n (\frac{d}{dy} - y)^n \exp\left[-\frac{y^2}{2}\right]$$

Para dar a esta expressão uma forma mais maneável faremos um pequeno parêntesis. Observamos, antes de mais, que para qualquer função f é válida a identidade

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right) f = \exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \frac{d}{dy} \left[f \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \right]$$

e, portanto, qualquer que seja a função g ,

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)^2 g = \left(\frac{d}{dy} - y\right) \left\{ \exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \frac{d}{dy} \left[g \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \right] \right\}$$

Tomando $f = \exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \frac{d}{dy} \left[g \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \right]$ o primeiro membro da primeira identidade torna-se igual ao segundo membro da segunda, o que leva a escrever

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)^2 g = \exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \frac{d}{dy} \left\{ \exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \frac{d}{dy} \left[g \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \right] \right\}$$

quer dizer

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)^2 g = \exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \frac{d^2}{dy^2} \left\{ g \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \right\}$$

e, por recorrência

$$\left(\frac{d}{dy} - y\right)^n g = \exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \frac{d^n}{dy^n} \left\{ g \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \right\}$$

Esta identidade pode ser aplicada à equação (10) se fizermos $g = \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)$ e (10) toma a forma

(10')
$$\phi_n = A_n \exp\left(\frac{y^2}{2}\right) \frac{d^n}{dy^n} \left[\exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) \right]$$

Introduzimos agora os polinómios de Hermite definidos pela relação

(11)
$$h_n(y) = (-1)^n \exp(y^2) \frac{d^n}{dy^n} \left[\exp(-y^2) \right]$$

e (10') pode ainda escrever-se

(10'')

$$\phi_n(y) = c_n \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) h_n(y)$$

Teremos ocasiões, mais adiante, de estudar rapidamente os polinômios de Hermite.

3. O oscilador linear harmônico e o método polinomial

A integração do problema do oscilador harmônico pelo método de fatorização não é só interessante pela sua simplicidade; os operadores $\frac{d}{dy} - y$ e $\frac{d}{dy} + y$, que assim se introduzem, desempenham um papel importante na mecânica quântica a nível mais avançado, onde são chamados respectivamente o operador de criação e o operador de aniquilação. Além disso, a técnica de fatorização de um operador revela-se útil ao tratamento de outros problemas, por exemplo, na teoria geral do momento angular.

Porém, o método não é aplicável sistematicamente, em particular porque a forma do potencial presente pode não se prestar a uma tal factorização. Uma técnica de integração de aplicações mais geral é o chamado método polinomial, que se caracteriza pela procura de soluções expressas sob a forma de séries de potências. Vamos agora aprender a utilizá-lo, resolvendo novamente, pelo método polinomial, o problema do oscilador linear harmônico.

Partimos ainda da equação (4') que escrevemos

$$(4') \quad \frac{d^2 \phi}{dy^2} + (\epsilon - y^2) \phi = 0$$

e começamos por estudar as soluções da equação quando $|y|$ tem um valor suficientemente grande (soluções assintóticas). Nesse caso ϵ é desprezível diante de y^2 e a equação reduz-se à forma $\frac{d^2 \phi}{dy^2} - y^2 \phi = 0$ de que é fácil determinar as duas soluções assintóticas independentes $\phi = e^{y^2/2}$ e $\phi = e^{-y^2/2}$. A primeira destas soluções deve ser afastada porque tende para infinito com $|y|$ e resta-nos, pois a segunda.

Esta conclusão sugere-nos que procuraremos uma solução de (4') da

e (10') pode ainda escrever-se

0")

$$\phi_n(y) = C_n \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) h_n(y)$$

Teremos ocasiões, mais adiante, de estudar rapidamente os polinômios de Hermite.

O oscilador linear harmônico e o método polinomial

A integração do problema do oscilador harmônico pelo método de fatorização não é só interessante pela sua simplicidade; os operadores $\frac{d}{dy} - y$ e $\frac{d}{dy} + y$, que assim se introduzem, desempenham um papel importante na mecânica quântica a nível mais avançado, onde são chamados respectivamente o operador de criação e o operador de aniquilação. Além disso, a técnica de fatorização de um operador revela-se útil ao tratamento de outros problemas, por exemplo, na teoria geral do momento angular.

Porém, o método não é aplicável sistematicamente, em particular porque a forma do potencial presente pode não se prestar a uma tal fatorização. Uma técnica de integração de aplicações mais geral é o chamado método polinomial, que se caracteriza pela procura de soluções expressas sob a forma de séries de potências. Vamos agora aprender a utilizá-lo, resolvendo novamente, pelo método polinomial, o problema do oscilador linear harmônico.

Partimos ainda da equação (1') que escrevemos

(1)

$$\frac{d^2\phi}{dy^2} + (\epsilon - y^2)\phi = 0$$

começamos por estudar as soluções da equação quando $|y|$ tem um valor suficientemente grande (soluções assintóticas). Nesse caso ϵ é desprezível diante de y^2 e a equação reduz-se à forma $\frac{d^2\phi}{dy^2} - y^2\phi = 0$ de que é fácil determinar as duas soluções assintóticas independentes $\phi = e^{y^2/2}$ e $\phi = e^{-y^2/2}$. A primeira destas soluções deve ser afastada porque tende para infinito com $|y|$ e resta-nos, por isso, a segunda.

Temos $\phi'' = y^2 e^{y^2/2}$ mas segundo te desprezível do primei

Esta conclusão implica que procuramos uma solução de (1') de

forma

(12)

$$\phi(y) = h(y) \exp[-y^2/2]$$

e, introduzindo (12) em (11), determinamos a equação a que obedece $h(y)$

(13)

$$\frac{d^2 h(y)}{dy^2} - 2y \frac{dh(y)}{dy} + (\varepsilon - 1) h(y) = 0$$

Representamos $h(y)$ por uma série de potências de y

(14)

$$h(y) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n y^n = a_0 + a_1 y + a_2 y^2 + a_3 y^3 + \dots$$

onde se segue

$$\frac{dh(y)}{dy} = \sum_{n=1}^{\infty} n a_n y^{n-1} = 1 \cdot a_1 + 2 a_2 y + 3 a_3 y^2 + \dots$$

$$\frac{d^2 h(y)}{dy^2} = \sum_{n=2}^{\infty} (n-1)n a_n y^{n-2} = 1 \cdot 2 a_2 + 2 \cdot 3 a_3 y + 3 \cdot 4 a_4 y^2 + \dots$$

e, substituindo em (13), vem

$$1 \cdot 2 a_2 + 2 \cdot 3 a_3 y + 3 \cdot 4 a_4 y^2 + \dots - 2 \cdot 1 a_1 y - 2 \cdot 2 a_2 y^2 - 2 \cdot 3 a_3 y^3 - \dots + (\varepsilon - 1) a_0 + (\varepsilon - 1) a_1 y + (\varepsilon - 1) a_2 y^2 + \dots = 0 ;$$

para que esta equação seja satisfeita para qualquer valor de y é necessário que os coeficientes de todas as potências de y sejam nulos, isto é

$$1 \cdot 2 a_2 + (\varepsilon - 1) a_0 = 0$$

$$2 \cdot 3 a_3 + [(\varepsilon - 1) - 2 \cdot 1] a_1 = 0$$

$$3 \cdot 4 a_4 + [(\varepsilon - 1) - 2 \cdot 2] a_2 = 0$$

$$4 \cdot 5 a_5 + [(\varepsilon - 1) - 2 \cdot 3] a_3 = 0$$

ou, mais geralmente

$$(n+1)(n+2) a_{n+2} + [(\varepsilon - 1) - 2n] a_n = 0$$

o que se pode exprimir pela relação de recorrência

(15)

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

Esta fórmula permite calcular os coeficientes das potências pares de y a partir de a_0 , e os coeficientes das potências ímpares a partir de a_1 e a_2

série (14) é pois definida pelo conhecimento de a_0, a_1 e da fórmula (15). Vamos mostrar que a fórmula de recorrência (15) é tal que a função (12) correspondente tende para infinito com $|y|$, o que é inaceitável.

Para isso, consideramos o desenvolvimento em série da função e^{y^2} :

$$e^{y^2} = 1 + y^2 + \frac{y^4}{2!} + \frac{y^6}{3!} + \dots + \frac{y^{2n}}{(\frac{n}{2})!} + \frac{y^{2n+2}}{(\frac{n}{2}+1)!} + \dots$$

O coeficiente b_{n+2} da potência y^{2n+2} é $1/(\frac{n}{2}+1)!$ enquanto o coeficiente b_n da potência y^{2n} é $1/(\frac{n}{2})!$, donde resulta

$$b_{n+2} = \frac{(\frac{n}{2})!}{(\frac{n}{2}+1)!} b_n = \frac{1}{\frac{n}{2}+1} b_n$$

Se consideramos grandes valores de y , os primeiros termos da série são desprezíveis diante dos seguintes, o que equivale a dizer que nos interessam os valores elevados de n , para os quais a fórmula de recorrência tem aproximadamente a forma

$$b_{n+2} = \frac{2}{n} b_n$$

Observações análogas são válidas para a série correspondente a $h(y)$, e, para valores elevados de n , a fórmula (15) equivale praticamente a

$$a_{n+2} = \frac{2n}{n \cdot n} a_n = \frac{2}{n} a_n$$

Concluimos que, para valores elevados de n as duas funções, $h(y)$ e e^{y^2} têm comportamentos análogos e só diferem por uma constante multiplicativa; como só as potências de y com valores elevados de n são importantes quando $y \rightarrow \pm \infty$, ~~concluimos~~ verificamos que, a grande distância da origem $h(y)$ e e^{y^2} são proporcionais. Se tivermos em conta (12) diremos então que, nessa região $\phi(y)$ comporta-se com e^{y^2} . $e^{-y^2/2} = e^{y^2/2}$; isto é $\phi(y)$ tende rapidamente para infinito quando y tende para infinito. Uma tal propriedade é inaceitável para uma função de onda.

Para ultrapassar esta dificuldade somos conduzidos a supor que os

coeficientes do desenvolvimento em série são nulos a partir de uma certa ordem n' o que, de acordo com (15), exige que se tome

$$2n' + 1 - \varepsilon = 0$$

o que equivale a impor que ε tenha o valor

(16)

$$\varepsilon = 2n' + 1$$

ou ainda, se introduzirmos a definição de ε dada por (2)

(16')

$$E = \left(n' + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu = \left(n' + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

que já tínhamos deduzido pelo método de factorização. É claro que também é necessário que o valor de a_0 ou de a_1 seja tomado igual a zero, segundo n' é ímpar ou par, pois que (16) interrompe a série das potências pares ou a das potências ímpares mas não ambas; consoante o caso $h(y)$ é uma função ímpar ou uma função par e $h(y)$ é sempre definido como um polinómio de ordem n' em y .

4. Polinómios de Hermite

Utilizando o método de factorização, demonstramos que as funções próprias do oscilador são da forma (ver a equação (10'))

(17)

$$\Phi_n(y) = c_n \exp(-y^2/2) h_n(y)$$

onde o polinómio de Hermite de ordem n é definido pela equação (11), isto é

(18)

$$h_n(y) = (-1)^n \exp(y^2) \frac{d^n}{dy^n} [\exp(-y^2)]$$

Utilizando o método polinomial verificamos igualmente (ver a equação (12)) que as funções próprias são da forma (17), mas os $h_n(y)$ estão agora definidos pela equação diferencial (13) com $\varepsilon = 2n + 1$, quer dizer

(19)

$$\frac{d^2 h_n(y)}{dy^2} - 2y \frac{d h_n(y)}{dy} + 2n h_n(y) = 0$$

É claro que a definição (19) deve ser equivalente à definição (18) e mostraremos efectivamente, que assim é. Mas, para já, vamos introduzir uma terceira definição

niçã de $h_n(y)$ que se escreve

$$(20) \quad S(y,t) \equiv \exp[y^2 - (t-y)^2] = \sum_{n=0} \frac{h_n(y)}{n!} t^n$$

A funçã S é chamada a funçã geradora dos polinômios de Hermite e esta identidade na variãvel auxiliar t significa que, quando desenvolvemos a funçã $S(y,t) = \exp[y^2 - (t-y)^2]$ em sêrie de potências de t , os coeficientes deste desenvolvimento sã os polinômios de Hermite divididos por $n!$; a definiçã (20) mostra-se muito cômoda para efectuar certos cálculos e é fácil verificar que equivale à definiçã (18)

Com efeito, olhando S como funçã da variãvel t , pode escrever-se

$$S(y,t) = \sum_{n=0} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^n S}{\partial t^n} \right|_{t=0} t^n$$

e, comparando com (20), vem

$$h_n(y) \equiv \left. \frac{\partial^n S(y,t)}{\partial t^n} \right|_{t=0} = \left. \frac{\partial^n \exp[y^2 - (t-y)^2]}{\partial t^n} \right|_{t=0} = \exp(y^2) \left. \frac{\partial^n \exp[-(t-y)^2]}{\partial t^n} \right|_{t=0} \\ = \exp(y^2) \left. \frac{\partial^n \exp[-(t-y)^2]}{\partial (t-y)^n} \right|_{t=0} = \exp(y^2) (-1)^n \left. \frac{\partial^n \exp[-(t-y)^2]}{\partial y^n} \right|_{t=0} = \exp(y^2) (-1)^n \frac{\partial^n \exp(y^2)}{\partial y^n}$$

o que demonstra a equivalência de (18) e (20).

Podemos, assim, utilizar (20) para determinar qual a equaçã diferencial a que $h_n(y)$ obedece. Para isso calculamos $\partial S / \partial t$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -2(t-y) S = -2(t-y) \sum_{n=0} \frac{h_n(y)}{n!} t^n = -2 \sum_{n=0} \frac{h_n(y)}{n!} t^{n+1} + 2y \sum_{n=0} \frac{h_n(y)}{n!} t^n$$

mas podemos igualmente calcular $\partial S / \partial t$ derivando directamente a sêrie

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \sum_{n=1} \frac{h_n(y)}{(n-1)!} t^{n-1} = \sum_{n=0} \frac{h_{n+1}(y)}{n!} t^n$$

e, dado que os desenvolvimentos devem ser iguais, podemos igualar os coeficientes de potências idênticas de t

$$-2 \frac{h_{n-1}(y)}{(n-1)!} + 2y \frac{h_n(y)}{n!} = \frac{h_{n+1}(y)}{n!}$$

ou
(21)

$$h_{n+1}(y) - 2y h_n(y) + 2n h_{n-1}(y) = 0$$

Esta relação de recorrência entre três polinómios de Hermite consecutivos é, por vezes, útil. Aqui vamos empregá-la para deduzir a equação (19) e, com esse objectivo, devemos explicitar a relação que se obtém derivando S em ordem a y , como acabámos de fazer em ordem a t :

$$\frac{\partial S}{\partial y} = [2y + 2(t-y)] S = 2 \sum \frac{h_n(y)}{n!} t^{n+1} = 2 \sum \frac{h_{n-1}}{(n-1)!} t^n$$

$$\frac{\partial S}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \sum \frac{h_n(y)}{n!} t^n = \sum \frac{\partial h_n(y)}{\partial y} \frac{t^n}{n!}$$

e, por comparação,

$$(22) \quad \frac{d h_n(y)}{dy} = 2n h_{n-1}(y).$$

Derivando (22) em ordem a y vem

$$\frac{d^2 h_n(y)}{dy^2} = 2n \frac{d h_{n-1}(y)}{dy} = 4n(n-1) h_{n-2}(y),$$

isto é'

$$h_{n-2}(y) = \frac{1}{4n(n-1)} \frac{d^2 h_n(y)}{dy^2},$$

e como (22) se escreve igualmente

$$h_{n-1}(y) = \frac{1}{2n} \frac{d h_n(y)}{dy}$$

substituindo em (21) escreva sob a forma

$$h_n(y) - 2y h_{n-1}(y) + 2(n-1) h_{n-2}(y) = 0$$

obtemos

$$h_n(y) - \frac{2y}{2n} \frac{d h_n(y)}{dy} + \frac{2(n-1)}{4n(n-1)} \frac{d^2 h_n(y)}{dy^2} = 0$$

ou ainda

$$\frac{d^2 h_n(y)}{dy^2} - 2y \frac{d h_n(y)}{dy} + 2n h_n(y) = 0$$

em perfeita concordância com (19). Demonstramos, de facto, a ~~perfeita~~ equivalência das três definições dos polinómios de Hermite introduzidas acima.

As funções próprias (17) são, frequentemente ^{chamadas} as funções ortogonais de Hermite. A sua ortogonalidade está assegurada pelo facto de serem funções próprias não degeneradas de um operador hermitico. Mas podemos verificar essa ortogonalidade, o cálculo fornecendo aliás simultaneamente o valor

da constante de normalização destas funções. Para isso introduzimos duas funções geradoras

$$S(y, t) \equiv \exp[y^2 - (t-y)^2] = \sum_n \frac{h_n(y)}{n!} t^n$$

e

$$R(y, q) = \exp[y^2 - (q-y)^2] = \sum_k \frac{h_k(y)}{k!} q^k$$

e vem, por um lado,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} R(y, q) S(y, t) \exp[-y^2] dy = \sum_{n, k} t^n q^k \int \frac{h_n(y) h_k(y)}{n! k!} \exp[-y^2] dy$$

e, por outro lado,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} R(y, q) S(y, t) \exp[-y^2] dy &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[y^2 - (t-y)^2] \exp[y^2 - (q-y)^2] \exp[-y^2] dy \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-y^2 - t^2 - q^2 + 2ty + 2qy] dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-z^2 + 2qt] dz = \\ &= \exp[2qt] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-z^2] dz = \sqrt{\pi} \exp[2qt] = \sqrt{\pi} \sum_n \frac{2^n q^n t^n}{n!}; \end{aligned}$$

as duas séries devem ser idênticas o que significa que os coeficientes de iguais potências $q^k t^n$ devem ser iguais. Ora, a segunda mostra que os coeficientes só são não nulos para $k=n$ o que significa que os coeficientes da primeira são nulos para $k \neq n$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} h_n(y) h_k(y) \exp[-y^2] dy = 0 \quad k \neq n$$

que é a expressão da ortogonalidade das funções $\phi_n(z)$. Para $k=n$ obtemos

$$\int \frac{h_n(y) h_n(y)}{n! n!} \exp[-y^2] dy = \frac{2^n \sqrt{\pi}}{n!}$$

donde se conclui que a constante de normalização é tal que

$$(21) \quad |c_n|^2 = \left(\frac{2^n \sqrt{\pi}}{n!} \right)^{-1}$$

Não vamos continuar a desenvolver a teoria destas funções que só estocámos, aliás, a título de exemplo. Para terminar vou apenas escrever explicitamente a primeira polinómio de Hermite; um método simples de o

explicitar e calcular h_0 e h_1 , a partir da definição (18), e determinar todos os outros graças à relação de recorrência (21).

$$h_0(y) = 1$$

$$h_1(y) = 2y$$

$$h_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$h_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$$h_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

Constata-se sobre estes exemplos (e é fácil deduzi-lo de (18)) que os polinômios de Hermite de ordem par são funções pares, isto é tais que $P(y) = P(-y)$, tais como os polinômios de Hermite de ordem ímpar são funções ímpares, isto é tais que $f(y) = -f(-y)$. Como o produto de duas pares é uma função par, o produto de uma função par por uma função ímpar é uma função ímpar, o facto da função $\exp[-y^2/2]$ ser par acarreta que as funções ortogonais de Hermite de ordem par são pares, tal como as de ordem ímpar são ímpares.

5. A energia do estado fundamental e as relações de Heisenberg

De acordo, neste ponto, com a teoria de Bohr, a Mecânica quântica prevê que a diferença entre as energias de dois estados estacionários do oscilador linear harmónico é um múltiplo inteiro de $h\nu$, onde ν é a frequência clássica de vibração. Todavia, há uma divergência significativa entre as duas teorias, na medida em que a Mecânica quântica atribui o valor $h\nu/2$ à energia do estado fundamental, energia que a teoria de Bohr considerava nula.

A experiência mostra que é a Mecânica quântica que tem razão, como se pode verificar, por exemplo, através do estudo das propriedades de dispersão da luz pelos cristais. [Para o cristal $n = n(\omega)$]. Esse fenómeno de dispersão resulta das oscilações dos átomos ou moléculas constituintes, as

rede cristalina em torno dos seus pontos de equilíbrio, oscilações de origem térmica que podem ser aproximadamente consideradas como harmônicas. E baixarmos a temperatura do cristal, a amplitude clássica destas oscilações deve reduzir-se progressivamente, provocando o ~~de~~ desaparecimento do fenômeno de dispersão. Ora a observação mostra que, quando a temperatura tende para o zero absoluto, a dispersão tende para um valor limite não nulo, que se deve interpretar como significando que, no zero absoluto, a energia de oscilação não é nula — justamente como afirma a Mecânica quântica.

Vamos agora encarar o problema de outro ponto de vista, mais teórico, e demonstrar que este valor não nulo da energia pode ser considerado como uma consequência das relações de Heisenberg

$$\overline{(X - \bar{X})^2} \overline{(P - \bar{P})^2} \geq \hbar^2/4$$

Comencemos por verificar que para um estado próprio do oscilador harmônico $\bar{X} = \bar{P} = 0$. Tal conclusão é quase intuitiva, mas a demonstração é simples. Seja, pois, $\phi_n(y)$ uma função própria do operador hamiltoniano do ^{oscilador} ~~oscilador~~ harmônico que é, como sabemos, uma função real e calculemos

$$\begin{aligned} \bar{P} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_n^*(y) P \phi_n(y) dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_n(y) P \phi_n(y) dy = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_n(y) \frac{\partial \phi_n(y)}{\partial y} dy = -\frac{i\hbar}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial y} [\phi_n^2(y)] dy \\ &= -\frac{i\hbar}{2} \left[\phi_n^2(y) \right]_{-\infty}^{+\infty} = 0 ; \end{aligned}$$

por outro lado $\phi_n^2(y)$ é sempre uma função par (produto de duas funções pares ou de duas funções ímpares) e, em consequência, $\phi_n^2(y)$ y é certamente uma função ímpar:

$$\bar{X} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_n^*(y) y \phi_n(y) dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_n^2(y) y dy = 0$$

Assim, no caso particular em que a função de estado é uma função própria do hamiltoniano do oscilador, as relações de Heisenberg podem escrever-se

$$\overline{X^2} \overline{P^2} \geq \hbar^2/4 \quad \text{ou} \quad \overline{X^2} \geq \frac{\hbar^2}{4 \overline{P^2}}$$

Da a energia média \bar{E} do oscilador tem o valor

$$\bar{E} = \frac{\overline{p^2}}{2m} + \frac{m\omega^2 \overline{x^2}}{2}$$

o que implica, tendo em conta a forma das relações de Heisenberg neste caso particular em que $\bar{x} = \bar{p} = 0$,

$$\bar{E} \geq \frac{\overline{p^2}}{2m} + \frac{m\omega^2 \hbar^2}{8\overline{p^2}}$$

Assim \bar{E} está limitada inferiormente por uma certa função $f(\overline{p^2})$ e convém calcular qual o valor de $\overline{p^2}$ que minimiza esta função; esse valor mínimo é caracterizado pela condição $df(\overline{p^2})/d\overline{p^2} = 0$, o que impõe

$$\overline{p^2} = \frac{m\hbar\omega}{2};$$

substituindo vem

$$\bar{E} \geq \frac{m\hbar\omega}{2} \frac{1}{2m} + \frac{m\omega^2 \hbar^2}{8} \frac{2}{m\hbar\omega} = \frac{\hbar\omega}{2}$$

Quando a função de estado é função própria do hamiltoniano, $\bar{E} = E$ e, portanto, designando por E_0 a energia do estado fundamental concluímos que deve ser

$$E_0 \geq \frac{\hbar\omega}{2}$$

para que as relações de Heisenberg não sejam violadas.

6. Oscilador harmónico tridimensional. Degenerescência e simetria.

A teoria precedente generaliza-se sem dificuldade ao caso tridimensional. O problema pode ser integrado em vários sistemas de coordenadas mas, para simplificar, continuaremos a utilizar coordenadas cartesianas. A equação dos valores próprios da energia escreve-se, então,

$$(23) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u(x, y, z) - \left[E - \frac{m}{2} (\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2) \right] u(x, y, z) = 0$$

e, introduzindo uma solução do tipo

$$u(x, y, z) = f_1(x) f_2(y) f_3(z),$$

e' possível realizar uma separação de variáveis e escrever as três equações

$$(24) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 p_1}{dx^2} + \frac{m}{2} \omega_1^2 p_1 = E_1 p_1, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 p_2}{dy^2} + \frac{m}{2} \omega_2^2 p_2 = E_2 p_2, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 p_3}{dz^2} + \frac{m}{2} \omega_3^2 p_3 = E_3 p_3$$

as três constantes E_1, E_2, E_3 estando ligadas pela relação

$$E = E_1 + E_2 + E_3$$

Assim, o problema do oscilador tridimensional reduz-se à integração de três equações análogas que são equações de osciladores lineares. Obtemos, como valores e funções próprias

$$E_1 = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_1, \quad E_2 = \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_2, \quad E_3 = \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_3$$

$$p_1 = p_{n_1}(x), \quad p_2 = p_{n_2}(y), \quad p_3 = p_{n_3}(z)$$

e, portanto,

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_2 + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_3$$

$$u_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = p_{n_1}(x) p_{n_2}(y) p_{n_3}(z)$$

Conclui-se que, no caso em que as três frequências clássicas de vibração ω_1, ω_2 e ω_3 são diferentes não há qualquer degenerescência, a energia depende dos três números quânticos, e a cada valor próprio do hamiltoniano corresponde uma e uma só função própria.

Consideremos agora o caso particular em que as componentes da força elástica nas direcções OY e OZ são iguais, de forma que $\omega_2 = \omega_3 = \omega$. Podemos então introduzir, por exemplo no lugar de n_3 , o novo número quântico

$$n = n_2 + n_3$$

e as funções e valores próprios podem escrever-se

$$E_{n_1, n} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_1 + (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega, \quad u_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = p_{n_1}(x) p_{n_2}(y) p_{n-n_2}(z)$$

Os valores próprios da energia só dependem agora de dois números quânticos n_1 e n ; aparece uma degenerescência porque a cada valor de n correspondem $(n+1)$ combinações possíveis de n_2 e n_3 , quer dizer $(n+1)$ funções próprias diferentes. Aliás, é possível afastar ainda a degenerescência aumentando a simetria, quer dizer, considerando o caso em que $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega'$. Nessa condição, podemos, por exemplo introduzir no lugar de n , o novo número quântico

$$n' = n_1 + n_2 + n_3$$

os valores e funções próprias tomando assim a forma

$$E_n = (n + \frac{3}{2}) \hbar \omega', \quad \psi_{n n_2 n_3}(x, y, z) = f_{n-n_2-n_3}(x) f_{n_2}(y) f_{n_3}(z)$$

Os valores positivos da energia exprimem-se assim apenas em função do número quântico "principal" n e constata-se que a um dado valor de n correspondem $\frac{(n+1)(n+2)}{2}$ funções próprias. A degenerescência é mais acentuada do que no caso precedente pela razão simples de que a simetria do hamiltoniano é maior.

Vamos justamente abordar o estudo de um problema fortemente degenerado, o átomo de hidrogénio. Esta degenerescência resulta justamente da simetria do sistema, no qual intervém um potencial central $V(r)$ — o potencial coulombiano, invariante para as rotações espaciais.

VII

Teoria elementar do momento angular. O átomo de hidrogênio

1. A teoria elementar do momento angular
2. Funções e valores próprios de L_z
3. Funções e valores próprios de L^2
4. Introdução à teoria do átomo de hidrogênio
5. A equação angular e a equação radial
6. Integração da equação radial do átomo de hidrogênio

1. A teoria elementar do momento angular

O momento angular \vec{L} , mais precisamente, o momento angular orbital (pois que resulta, classicamente, do movimento da partícula sobre a sua "órbita") corresponde, em Mecânica quântica, aos três operadores

$$(1) \quad L_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad L_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad L_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

os quais convém juntar o operador "quadrado do momento angular"

$$(2) \quad L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

A teoria respeitante a estas definições é chamada elementar porque o problema pode ser abordado em termos mais gerais e mais abstractos, olhando o momento angular como definido não pela forma explícita destes operadores mas pelas relações de comutação que existem entre eles

$$(3) \quad [L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad [L_x, L^2] = [L_y, L^2] = [L_z, L^2] = 0$$

Os resultados obtidos a partir de (3) são válidos quer para o momento angular orbital quer para o momento angular "intrínseco", o qual corresponde classicamente a um movimento de rotação da partícula sobre si própria e é chamado o spin. Todavia, se a teoria elementar exclui a consideração do spin, nem por isso o seu conhecimento é menos importante, nomeadamente para o estudo de sistemas em que figura um potencial central $V(r)$ como é o caso do átomo de hidrogénio.

Tal como acontece em Mecânica clássica, a teoria quântica do momento angular desenvolve-se comodamente em coordenadas esféricas

$$(4) \quad x = r \sin \theta \cos \varphi \quad y = r \sin \theta \sin \varphi \quad z = r \cos \theta$$

onde, como é hábito, escolhamos o eixo polar coincidente com Oz. A escrita dos operadores L_x , L_y e L_z , definidos por (1), nestas coordenadas esféricas resulta de uma simples operação de mudança de variáveis mas, porque o cálculo é enfadonho e sem interesse, limitamo-nos a compilar o resultados

$$(5) \quad L_x = i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \quad L_y = i\hbar \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

e, a partir de (2) e de (5) verifica-se imediatamente que

$$(6) \quad L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]$$

As relações de comutação (3) mostram que não é possível obter funções próprias simultâneas de duas componentes do momento angular, mas que existem funções próprias simultâneas de L^2 e de uma qualquer dessas componentes. Por razão de simplicidade, vamos determinar as funções e valores próprios de L^2 e de L_z , a escolha de L_z estando de certa maneira implícita quanto escolhamos o eixo polar coincidente com Oz.

2. Funções e valores próprios de L_z

A determinação das funções e valores próprios de L_z resulta da integração da equação aos valores próprios

$$(7) \quad -i\hbar \frac{\partial\phi}{\partial\varphi} = L_z \phi$$

cujas soluções se escreve

$$(8) \quad \phi(\varphi) = A \exp\left[\frac{iL_z\varphi}{\hbar}\right]$$

Contudo esta solução é demasiado geral para ser fisicamente aceitável;

(3)

devemos restringir-nos às soluções do tipo (8) que sejam uniformes, quer dizer tais que $\phi(\varphi) = \phi(\varphi + 2\pi)$ ou, mais explicitamente,

$$\exp\left[\frac{i l_z \varphi}{\hbar}\right] = \exp\left[\frac{i l_z (\varphi + 2\pi)}{\hbar}\right]$$

exigência que só será satisfeita se $\exp\left[\frac{2\pi i l_z}{\hbar}\right] = 1$. Devemos pois restringir-nos aos valores de l_z que satisfazem a condição $\frac{2\pi l_z}{\hbar} = 2\pi m$ (onde m é um número inteiro), quer dizer,

$$(9) \quad l_z = m \hbar \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

São estes os valores próprios de L_z e, em consequência, os resultados possíveis da medida do valor da projeção do momento angular sobre uma direção no espaço. Quanto às funções próprias, já conhecemos os valores de l_z que podem figurar na exponencial (8); a constante A será fixada pela condição de normalização $\int_0^{2\pi} |\phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1$, o que arranta $A = (2\pi)^{-1/2}$. Portanto, as funções próprias normalizadas de L_z que correspondem aos diversos valores de m são

$$(10) \quad \phi_m(\varphi) = \frac{\exp[i m \varphi]}{\sqrt{2\pi}} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Convem observar que a quantificação dos valores próprios de L_z não resulta apenas da equação (7) mas da exigência de uniformidade das soluções.

3. Funções e valores próprios de L^2

A solução de equação aos valores próprios de L^2

$$(11) \quad -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = \beta Y(\theta, \varphi)$$

pode ser obtida por separação de variáveis, escrevendo

(12) $Y(\theta, \varphi) = \xi(\theta) \phi(\varphi)$

pois, substituindo (12) em (11) e multiplicando por $-\frac{\xi \sin^2 \theta}{\xi \phi}$ vem

$$\hbar^2 \frac{\xi \sin \theta}{\xi} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\xi}{d\theta} \right) + \beta \xi \sin^2 \theta = -\frac{\hbar^2}{\phi} \frac{d^2 \phi}{d\varphi^2}$$

e, dado que o primeiro membro depende apenas de θ , o segundo apenas de φ , somos conduzidos às duas equações

(13) $-\hbar^2 \frac{d^2 \phi}{d\varphi^2} = \mu \phi$

(14) $\frac{\hbar^2}{\xi \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\xi}{d\theta} \right) + \left(\beta - \frac{\mu}{\xi \sin^2 \theta} \right) \xi = 0$

Constata-se que (13) é a equação dos valores próprios do operador L_z^2 e, assim, pode escrever-se, de acordo com (9) e (10)

$$\mu = m^2 \hbar^2 \quad \phi_m(\varphi) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp[i m \varphi] \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Evidentemente, as funções próprias de L_z^2 são degeneradas mas, de qualquer forma, a expressão de μ é bem determinada, de forma que (14) deve escrever-se, mais explicitamente

(15) $\frac{1}{\xi \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\xi}{d\theta} \right) + \left(\frac{\beta}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\xi \sin^2 \theta} \right) \xi = 0$

Para integrar esta equação, introduzimos a nova variável independente

$$z = \cos \theta$$

o que implica $\sin^2 \theta = 1 - z^2$; a nova variável z tem como limites ± 1 e, obviamente, $\xi(\theta)$ será substituído por $\xi(\arccos z)$ que representamos por $P(z)$.
Temos ainda

$$\frac{1}{d\theta} = \frac{dz}{d\theta} \frac{1}{dz} = -\sin\theta \frac{1}{z^2}; \quad \sin\theta \frac{1}{d\theta} = \sin\theta \frac{dz}{d\theta} \frac{1}{dz} = -\sin^2\theta \frac{1}{dz} = -(1-z^2) \frac{1}{dz}$$

e a equação (15) escreve-se

$$(16) \quad \frac{1}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right] + \left(\frac{\beta}{k^2} - \frac{m^2}{1-z^2} \right) P(z) = 0$$

Esta equação tem dois "pontos singulares" $z = \pm 1$, para os quais o coeficiente de $P(z)$ é infinito e, para evitar as complicações que daí resultam, substituímos a função $P(z)$ pela função $G(z)$ definida sob a forma

$$(17) \quad P(z) = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} G(z)$$

Por substituição de (17) em (16), verifica-se que $G(z)$ deve satisfazer a equação diferencial

$$(1-z^2) \frac{d^2G}{dz^2} - 2(|m|+1)z \frac{dG}{dz} + \left\{ \frac{\beta}{k^2} - |m|(|m|+1) \right\} G = 0$$

a qual pode ser integrada pelo método polinomial fazendo

$$G(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$$

Introduzindo este desenvolvimento em série na equação precedente e igualando a zero os coeficientes das potências sucessivas de z vem as relações (simbolizamos $\frac{\beta}{k^2} - |m|(|m|+1)$ por K)

$$1.2 a_2 + K a_0 = 0$$

$$2.3 a_3 + [K - 1.2(|m|+1)] a_1 = 0$$

$$3.4 a_4 + [K - 2.2(|m|+1) - 1.2] a_2 = 0$$

$$4.5 a_5 + [K - 3.2(|m|+1) - 2.3] a_3 = 0$$

...

$$(v+1)(v+2) a_{v+2} + [K - v.2(|m|+1) - (v-1)v] a_v = 0$$

(6)

onde ν é um número inteiro positivo. Por outro lado,

$$\begin{aligned} k - 2\nu(|m|+1) - (\nu-1)\nu &= \frac{\beta}{k^2} - |m|(|m|+1) - 2\nu(|m|+1) - (\nu-1)\nu = \\ &= \frac{\beta}{k^2} - (|m|+1)(|m|+\nu) - \nu(|m|+1 + \nu-1) = \frac{\beta}{k^2} - (|m|+1)(|m|+\nu) + \\ &- \nu(|m|+\nu) = \frac{\beta}{k^2} - (|m|+\nu+1)(|m|+\nu) \end{aligned}$$

e, em consequência, a relação de recorrência entre os coeficientes é

$$a_{\nu+2} = \frac{(|m|+\nu+1)(|m|+\nu) - \beta/k^2}{(\nu+1)(\nu+2)} a_\nu$$

e permite calcular todos os coeficientes em função de a_0 e de a_1 . Vê-se que $\frac{a_{\nu+2}}{a_\nu} \rightarrow 1$ quando $\nu \rightarrow \infty$ e a série será convergente para $|z| < 1$ mas não para $|z| = 1$; como pretendemos uma solução válida para $-1 \leq z \leq 1$ há, pois, que transformar a série numa soma de um número finito de termos.

Assim, toma-se $a_0 = 0$ ou $a_1 = 0$ (mas não $a_0 = a_1 = 0$, porque isso seria equivalente a considerar $G(z) \equiv 0$) e transforma-se a série que resta (de termos de ordem par ou de termos de ordem ímpar, respectivamente) numa soma finita admitindo que existe um valor ν' de ν tal que

$$(18) \quad (|m| + \nu' + 1)(|m| + \nu') - \frac{\beta}{k^2} = 0$$

a relação de recorrência implicando, então, que os coeficientes a_ν com $\nu > \nu'$ serão nulos

Esta exigência equivale a restringir os valores possíveis de β porque, definindo um número l pela fórmula

$$(19) \quad l = |m| + \nu'$$

l será um inteiro não negativo tal que

$$(20) \quad l \geq |m|$$

e, por simples substituições de (19) em (18) vem

$$(21) \quad \beta = l(l+1) \hbar^2 \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Tais são os valores próprios do operador L^2 , o que equivale a dizer que o resultado de uma medida do quadrado do momento angular terá um dos valores

$$0, 2\hbar^2, 6\hbar^2, 12\hbar^2, 20\hbar^2, \dots$$

As respectivas funções próprias serão, de acordo com (12) as funções

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \mathcal{Y}_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

ou ainda, pois que $\Phi_m(\varphi) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp[i m \varphi]$ e que $\mathcal{Y}_{lm}(\theta) = P_l^{lm}(\cos \theta) = P_l^{|m|}(\cos \theta)$,

$$(22) \quad Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{N_{lm}}{\sqrt{2\pi}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp[i m \varphi]$$

onde N_{lm} é o factor de normalização de $P_l^{|m|}$ e $P_l^{|m|}(z)$ é a função definida por (16) tendo em conta (20):

$$(16') \quad \frac{d}{dz} \left\{ (1-z^2) \frac{d P_l^{|m|}(z)}{dz} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right\} P_l^{|m|}(z) = 0$$

As funções $P_l^{|m|}$ são chamadas as funções associadas de Legendre e as funções Y_{lm} as harmónicas esféricas. O seu tratamento muito sucinto é apresentado num Apêndice, no fim do capítulo. Aqui, importa sobretudo assinalar que o espectro de L^2 é degenerado pois que os valores próprios dependem apenas do número quântico l , enquanto as funções próprias

dependem dos dois números quânticos l e m ; porque a um certo valor de l correspondem, segundo (20), $2l+1$ valores de m (que são $l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$) a função própria de L^2 correspondente ao valor próprio $l(l+1)$ é $2l+1$ vezes degenerada. A título de exemplo, figuram na página seguinte as expressões normalizadas das funções associadas de Legendre e das harmónicas esféricas para os valores $l=0, 1, 2$ e 3 (para a dedução destas expressões ver o Apêndice).

4. Introdução à teoria do átomo de hidrogénio

O átomo de hidrogénio, o mais simples de todos, é constituído por um próton e um electrão que se atraem por meio de uma força electrostática coulombiana. A semelhança do que acontece em Mecânica clássica mostra-se que um tal problema quântico equivale ao estudo do comportamento de uma partícula de massa reduzida μ

$$\frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \mu$$

sob a acção de um potencial exterior coulombiano $V = -\frac{K}{r}$.

Nestas condições, verifica-se ser possível calcular exactamente os valores próprios do operador hamiltoniano (níveis de energia) e, como o átomo de hidrogénio é o único que a tal se presta, a previsão deste espectro adquire uma importância singular. Historicamente, a capacidade de calcular os níveis de energia do átomo de hidrogénio tem sido um critério de valor das sucessivas teorias quânticas. Tal foi o caso para o primitivo modelo atómico de Bohr-Sommerfeld e sabe-se que um dos primeiros êxitos de Schrödinger consistiu em determinar os resultados da sua equação neste problema particular. Esses resultados, exce

| l | m | funções associadas de Legendre | harmônicas esféricas |
|-----|-----|--|--|
| 0 | 0 | $P_0^0 = \frac{\sqrt{2}}{2}$ | $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ |
| 1 | -1 | $P_1^{-1} = \frac{\sqrt{6}}{2} \operatorname{sen} \theta$ | $Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \operatorname{sen} \theta \exp[-i\varphi]$ |
| | 0 | $P_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \theta$ | $Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ |
| | +1 | $P_1^{+1} = \frac{\sqrt{6}}{2} \operatorname{sen} \theta$ | $Y_{1,1} = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \operatorname{sen} \theta \exp[i\varphi]$ |
| 2 | -2 | $P_2^{-2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \operatorname{sen}^2 \theta$ | $Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \operatorname{sen}^2 \theta \exp[-2i\varphi]$ |
| | -1 | $P_2^{-1} = \frac{\sqrt{15}}{2} \operatorname{sen} \theta \cos \theta$ | $Y_{2,-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \operatorname{sen} \theta \cos \theta \exp[-i\varphi]$ |
| | 0 | $P_2^0 = \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$ | $Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$ |
| | +1 | $P_2^{+1} = \frac{\sqrt{15}}{2} \operatorname{sen} \theta \cos \theta$ | $Y_{2,1} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \operatorname{sen} \theta \cos \theta \exp[i\varphi]$ |
| | +2 | $P_2^{+2} = \frac{\sqrt{15}}{4} \operatorname{sen}^2 \theta$ | $Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \operatorname{sen}^2 \theta \exp[2i\varphi]$ |
| 3 | -3 | $P_3^{-3} = \frac{\sqrt{70}}{8} \operatorname{sen}^3 \theta$ | $Y_{3,-3} = \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \operatorname{sen}^3 \theta \exp[-3i\varphi]$ |
| | -2 | $P_3^{-2} = \frac{\sqrt{105}}{4} \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta$ | $Y_{3,-2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta \exp[-2i\varphi]$ |
| | -1 | $P_3^{-1} = \frac{\sqrt{42}}{8} (5 \cos^2 \theta \operatorname{sen} \theta - \operatorname{sen} \theta)$ | $Y_{3,-1} = \sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5 \cos^2 \theta \operatorname{sen} \theta - \operatorname{sen} \theta) \exp[-i\varphi]$ |
| | 0 | $P_3^0 = \frac{\sqrt{126}}{4} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right)$ | $Y_{3,0} = \sqrt{\frac{63}{16\pi}} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right)$ |
| | +1 | $P_3^{+1} = \frac{\sqrt{42}}{8} (5 \cos^2 \theta \operatorname{sen} \theta - \operatorname{sen} \theta)$ | $Y_{3,1} = \sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5 \cos^2 \theta \operatorname{sen} \theta - \operatorname{sen} \theta) \exp[i\varphi]$ |
| | +2 | $P_3^{+2} = \frac{\sqrt{105}}{4} \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta$ | $Y_{3,2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta \exp[2i\varphi]$ |
| | +3 | $P_3^{+3} = \frac{\sqrt{70}}{8} \operatorname{sen}^3 \theta$ | $Y_{3,3} = \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \operatorname{sen}^3 \theta \exp[3i\varphi]$ |

lentes, foram ulteriormente melhoradas pela teoria quântica relativista de Dirac, capaz de interpretar correctamente a estrutura hiperfina do espectro.

Convém assinalar que os resultados que vamos deduzir para o átomo de hidrogénio permanecem "mutatis mutandis" válidos para outros sistemas quânticos. Por exemplo, um átomo de hélio ionizado (i.e. He^+) ~~é~~ um átomo de lítio duplamente ionizado (i.e. Li^{++}) etc são igualmente constituídos por um electrão e um núcleo, ligados por uma atracção coulombiana. Os hamiltonianos de tais sistemas são formalmente idênticos ao do átomo de hidrogénio, só diferindo deste porque neles figuram uma massa reduzida ligeiramente ~~menor~~ menor e uma força atractiva n vezes maior ($n=2$ para o He^+ , $n=3$ para o Li^{++} etc). O cálculo é, pois, exactamente o mesmo, só que, nos resultados finais, se devem atribuir as constantes k e μ valores diferentes.

Um outro tipo de sistemas cujo espectro têm analogias com o do átomo de hidrogénio são os átomos alcalinos (lítio, sódio, potássio, rubídio etc). Tais átomos compreendem em torno do núcleo uma ou mais camadas de electrões totalmente preenchidas e, enfim, um único electrão na camada exterior — o chamado "electrão de valência", que é quasi totalmente responsável pelo comportamento químico destes átomos. Então, em primeira aproximação, poderemos dizer que o electrão de valência se move no campo coulombiano produzido pelo núcleo (de carga $+Ne$) e pelos $N-1$ electrões internos (de carga total $-(N-1)e$), o que equivale a dizer que esse electrão se desloca num campo coulombiano criado por uma carga positiva análoga à do núcleo do átomo de hidrogénio. A situação real é, evidentemente, muito mais complicada, mas há de facto analogias

gias entre o espectro desse electrão de valência e o do átomo de hidrogénio. Considerações análogas valem para os espectros do electrão de valência que resta nos iões Be^+ , Mg^+ , Ca^+ etc; todos estes espectros, pelas suas analogias com o do hidrogénio, são ditos hidrogenóides.

5. A equação angular e a equação radial

Matematicamente, o problema da determinação do espectro do átomo de hidrogénio traduz-se pela integração da equação aos valores próprios de um operador hamiltoniano em que figura um potencial $V = -\frac{K}{r}$

$$(23) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 u - \frac{K}{r} u = E u \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Trata-se portanto de uma equação do tipo

$$(24) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 u + V(r) u = E u \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

em que o operador hamiltoniano um potencial central, quer dizer, um potencial que é apenas função da distância a um ponto fixo (neste caso, a origem das coordenadas). Assim, os resultados válidos para a equação (24) serão forçosamente válidos para a equação (23) e vamos considerar, por ora, o caso mais geral transcrito em coordenadas esféricas:

$$(24') \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] u + V(r) u = E u$$

Integramos esta equação por separação de variáveis, procurando soluções da forma

$$(25) \quad u(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$$

e, por substituição de (25) em (24') como conduzidos a escrever a equa-

são os valores próprios sob a forma

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} \right]$$

o que equivale, designando por λ a constante de separação, ao sistema

$$(26) \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] R - \frac{\lambda}{r^2} R = 0$$

$$(27) \quad \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} + \lambda Y = 0$$

Estas equações, válidas seja qual for o potencial central considerado, são chamadas respectivamente a equação radial e a equação angular.

A equação angular (na qual não figura o potencial) é, efectivamente, a equação dos valores próprios do operador L^2 : basta escolher λ sob a forma $\lambda = \beta/\hbar^2$ para verificar que (27) coincide com (11). Portanto, as funções $Y(\theta, \varphi)$ definidas por (27) são as harmónicas esféricas $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ onde l e m são dois números inteiros tais que

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Neste contexto l e m são chamados, respectivamente, o número quântico azimutal e o número quântico magnético. Os estados os quais correspondem ao valor $l=0$ são ditos estados s, os que correspondem a $l=1$ estados p, os que correspondem a $l=2$ estados d, os que correspondem a $l=3$ estados f, os que correspondem a $l=4$ estados g etc.

Em qualquer caso a equação radial deverá escrever-se

$$(28) \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0$$

seria interessante estudar com certo pormenor o comportamento das soluções também desta equação. Mas, como tal estudo nos levaria demasiado longe.

contentar-nos-emos com algumas indicações rápidas, sem grandes preocupações quanto ao rigor matemático.

Para começar, definimos uma função $F(r)$ sob a forma

$$(29) \quad F(r) = r R(r)$$

e, introduzindo (29) em (28), vem

$$(30) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 F}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} F + U(r) F = E F$$

Procuramos as soluções assintóticas desta equação quando $r \rightarrow \infty$; então, o termo em que figura o factor $\frac{1}{r^2}$ será desprezível e como parece natural restringirmo-nos aos casos em $U(r) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$, a equação (30) reduzir-se-á praticamente a

$$(31) \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 F}{dr^2} = E F$$

cujas integrações formais é imediata:

$$F = C_1 \exp[iKr] + C_2 \exp[-iKr] \quad \text{com } K^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$$

Mas, neste ponto, é necessário distinguir cuidadosamente entre os casos $E > 0$ e $E < 0$. Se $E > 0$, será $K^2 > 0$, quer dizer, K real e, reintroduzindo (29) obtemos a solução assintótica

$$(32) \quad R(r) = e_1 \frac{\exp[iKr]}{r} + e_2 \frac{\exp[-iKr]}{r} \quad (E > 0)$$

Se $E < 0$, será $K^2 < 0$, quer dizer, K imaginário puro; então é preferível introduzir o número real $K' = iK$, isto é, tal que $K'^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} > 0$ e, por simples substituições, constata-se que a solução assintótica se exprime, neste caso, pela sobreposição de duas exponenciais reais:

$$R(r) = c_1 \frac{\exp[-k'r]}{r} + c_2 \frac{\exp[k'r]}{r} ;$$

alí, a segunda destas exponenciais não tende para infinito com r , o que é inaceitável, de forma que somos levados a considerar $c_2 = 0$

$$(33) \quad R(r) = c_1 \frac{\exp[-k'r]}{r} \quad E < 0$$

Calculamos a probabilidade elementar $P\{r, r+dr\}$ de localizar a partícula no volume $4\pi r^2 dr$ compreendido entre as esferas de raio r e $r+dr$. Vem respectivamente

$$P\{r, r+dr\} = 4\pi^2 |c_1 \exp[ikr] + c_2 \exp[-ikr]|^2 dr \quad \text{para } E > 0$$

$$P\{r, r+dr\} = 4\pi^2 |c_1 \exp[-k'r]|^2 dr = 4\pi |c_1|^2 \exp[-2k'r] dr \quad \text{para } E < 0$$

o que significa que a probabilidade elementar permanece finita, quando $r \rightarrow \infty$, no caso $E > 0$, mas tende para zero quando $E < 0$.

É fácil compreender porque assim, quando $E > 0$, há uma probabilidade finita de localizar a partícula a qualquer distância do centro de forças: a solução (32) é a superposição de uma onda esférica convergente e de uma onda esférica divergente. Tal solução corresponde aos movimentos aperiódicos da Mecânica clássica, que descrevem partículas que vêm do infinito atraídas pelo centro de forças e tornam a partir para infinito. É possível mostrar que, nessas condições, a equação (23) tem soluções para todos os valores positivos de E , o que equivale a dizer que aos movimentos aperiódicos clássicos corresponde, quanticamente, um espectro contínuo de energias.

Já o mesmo não acontece no caso $E < 0$. Então a probabilidade elementar de localização da partícula decresce exponencialmente com r ,

e trata-se, evidentemente, de estados ligados, cujo homólogo clássico são os movimentos periódicos da partícula em torno do centro de forças. Então, a equação (28) só tem soluções aceitáveis para certos valores de E , os quais definem um espectro quantificado ou espectro de riscas; vamos verificá-lo no caso particular do átomo de hidrogênio.

6. Integração da equação radial do átomo de hidrogênio

Consideremos, pois, o caso em que $V(r) = -e^2/r$, a equação radial tomando a forma

$$(34) \quad \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - l(l+1) \right] R = 0$$

Para simplificar a notação introduzimos a grandeza

$$(35) \quad a = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$$

que é essencialmente positiva, visto que nos propomos estudar os estados ligados, em que $E < 0$; definiremos uma nova variável ρ e uma nova constante ε , ambas sem dimensões, pelas fórmulas

$$(36) \quad \rho = 2a r \quad \varepsilon = \frac{\mu e^2}{a \hbar^2}$$

e a equação radial passar-se-á a escrever, com $R(r) = R(\rho/2a) = S(\rho)$

$$(37) \quad \frac{d^2 S}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dS}{d\rho} + \left[\frac{\varepsilon}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right] S = 0$$

A análise da forma assintótica das soluções a que procedemos no caso geral sugere-nos que ponhamos

$$(38) \quad S(\rho) = Z(\rho) e^{-\rho/2}$$

e verifica-se que $Z(p)$ satisfaz a equação

$$(39) \quad \frac{d^2 Z}{dp^2} + \left(\frac{2}{p} - 1\right) \frac{dZ}{dp} + \left[\frac{\varepsilon}{p} - \frac{l(l+1)}{p^2} - \frac{1}{p}\right] Z = 0$$

Esta equação pode ser integrada pelo método polinomial, já utilizado anteriormente, embora aqui o problema seja complicado pelo facto da equação ter um ponto singular para $p=0$ — o que exprime que os coeficientes de Z e de $\frac{dZ}{dp}$ tendem para infinito quando p tende para zero. Contudo, esse ponto singular é não-essencial, dado que o coeficiente de $\frac{dZ}{dp}$ não tende para infinito mais rapidamente que $\frac{1}{p}$ nem o coeficiente de Z tende para infinito mais rapidamente que $\frac{1}{p^2}$. A presença de pontos singulares não-essenciais não exclui a utilização do método polinomial (teorema de Fuchs), ainda que seja necessário começar por escrever, aqui

$$(40) \quad Z(p) = p^l L(p)$$

antes de integrar $L(p)$ pelo método polinomial. Então $L(p)$ deve satisfazer a equação

$$(41) \quad p \frac{d^2 L}{dp^2} + [2(l+1) - p] \frac{dL}{dp} + [\varepsilon - l - 1] L = 0$$

e, posto

$$(42) \quad L(p) = \sum_{v=0}^{\infty} a_v p^v \quad (a_0 \neq 0)$$

teremos, por substituição em (41),

$$\sum_v \left\{ [(v+1)(2l+2+v)] a_{v+1} + [\varepsilon - l - 1 - v] a_v \right\} p^v = 0$$

o que amarra a relação entre dois coeficientes sucessivos

$$(43) \quad a_{v+1} = \frac{v+l+1-\varepsilon}{(v+1)(2l+v+2)} a_v$$

Ora, para valores de v suficientemente grandes, a_{v+1} será aproximadamente igual a a_v/v e a série terá um comportamento análogo à que resulta do desenvolvimento de e^p . Em consequência, se $L(p)$ fosse representada por uma série, $S(p)$ comportar-se-ia de forma semelhante à função $e^{-p/2} p^l e^p = p^l e^{p/2}$, e tenderia para infinito com p , propriedade inaceitável numa função de onda. Segue-se que (42) deve conter a uma soma, a um polinómio, o que impõe que E satisfaca a condição

$$(44) \quad E = n' + l + 1 \quad n' = 0, 1, 2, \dots$$

onde o número inteiro $n' \geq 0$ é dito o número quântico radial. Mas pode igualmente definir-se um número quântico total $n \geq 1$ escrevendo

$$(45) \quad n = n' + l + 1 \quad \text{ou} \quad \boxed{n \geq l + 1} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

e, a partir de (44), (45) e (36) deduz-se que $\boxed{n > l}$

$$(46) \quad E_n = - \frac{\mu e^4}{2n^2 \hbar^2}$$

que são os valores possíveis da energia do átomo de hidrogénio, valores confirmados pelo resultado experimental. Verifica-se, aliás, que (46) coincide com a expressão deduzida na antiga teoria de Bohr-Sommerfeld.

Nestas condições, o espectro da equação radial também é degenerado por que, enquanto os valores próprios E_n se exprimem apenas em termos do número quântico total, as respectivas funções próprias (chamadas as funções associadas de Laguerre) dependem simultaneamente do número quântico total e do número quântico azimutal e se escrevem, de acordo com o cálculo precedente,

$$(47) \quad S_{nl}(p) = e^{-p/2} p^l L_{n+l}^{2l+1}(p)$$

onde L_{n+l}^{2l+1} é o polinómio associado de Laguerre de ordem $2l+1$ e de grau $n-l-1 = (n+l) - (2l+1)$. Tendo em conta (41), (44) e (45), $L_{n+l}^{2l+1}(p)$ será definida como solução da equação diferencial

(48)
$$\rho \frac{d^2 L_{n+l}^{2l+1}}{d\rho^2} + [2(l+1) - \rho] \frac{d L_{n+l}^{2l+1}}{d\rho} + [n-l-1] L_{n+l}^{2l+1} = 0$$

sobre a qual se fazem algumas considerações em Apêndice. Aqui, contentamo-nos com transcrever as expressões das soluções da equação radial para os primeiros valores dos números quânticos n e l . Teremos, assim, com $\rho = 2a_0 n = \frac{2\mu e^2}{\hbar^2} n$ (conformemente a (35), (36) e (46)) e definindo $A = \mu e^2 / \hbar^2$,

Funções de onda radiais do átomo de hidrogénio

| | | |
|-------------------------|-----------------------|---|
| <u>Camada K</u> , $n=1$ | $\longrightarrow l=0$ | $R_{10}(r) = A^{3/2} 2 \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$ |
| <u>Camada L</u> , $n=2$ | $\longrightarrow l=0$ | $R_{20}(r) = \frac{A^{3/2}}{2\sqrt{2}} (2-\rho) \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$ |
| | $\longrightarrow l=1$ | $R_{21}(r) = \frac{A^{3/2}}{2\sqrt{6}} \rho \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$ |
| <u>Camada M</u> , $n=3$ | $\longrightarrow l=0$ | $R_{30}(r) = \frac{A^{3/2}}{9\sqrt{3}} (6-6\rho+\rho^2) \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$ |
| | $\longrightarrow l=1$ | $R_{31}(r) = \frac{A^{3/2}}{9\sqrt{6}} (4\rho-\rho^2) \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$ |
| | $\longrightarrow l=2$ | $R_{32}(r) = \frac{A^{3/2}}{9\sqrt{30}} \rho^2 \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$ |
| <u>Camada N</u> , $n=4$ | $\longrightarrow l=0$ | $R_{40}(r) = \frac{A^{3/2}}{96} (24-36\rho+12\rho^2-\rho^3) \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$ |
| | $\longrightarrow l=1$ | $R_{41}(r) = \frac{A^{3/2}}{32\sqrt{15}} (20\rho-10\rho^2+\rho^3) \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$ |
| | $\longrightarrow l=2$ | $R_{42}(r) = \frac{A^{3/2}}{96\sqrt{5}} (6\rho^2-\rho^3) \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$ |
| | $\longrightarrow l=3$ | $R_{43}(r) = \frac{A^{3/2}}{96\sqrt{35}} \rho^3 \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$ |

Observe-se que, multiplicando os polinómios que intervêm nestas expressões pelos factores ρ^{-l} (com $l=0, 1, \dots$, consoante o caso) se obtêm os polinómios associados de Laguerre (não normalizados).

7. As funções próprias do hamiltoniano do átomo de hidrogênio

Resultado desta análise que as funções de onda do átomo de hidrogênio que correspondem a valores bem determinados de energia são fortemente degeneradas. Na verdade, para o valor E_n de energia temos todo um conjunto de funções

$$(49) \quad \psi(r, \theta, \varphi, t) = u_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) \exp\left[-\frac{iE_n t}{\hbar}\right]$$

com

$$(50) \quad u_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = C_{n\ell m} R_{n\ell}(r) P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) \exp[i m \varphi]$$

onde $C_{n\ell m}$ é a constante de normalização, $R_{n\ell}$ uma função associada de Laguerre e $P_{\ell}^{|m|}$ uma função associada de Legendre. Mas, dado que,

$$(51) \quad n = 1, 2, 3, \dots ; \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (\ell < n) ; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (|m| \leq \ell)$$

para um certo valor do número quântico principal n virão n valores do número quântico azimutal, a saber $\ell = 0, 1, \dots, n-1$; ora, se para $\ell = 0$ só há 1 valor possível do número quântico magnético m (a saber, $m = 0$), para $\ell = 1$ já há 3 valores possíveis de m (que são $m = 0, \pm 1$), para $\ell = 2$ já há 5 valores de m possíveis (que são $m = 0, \pm 1, \pm 2$) e para o valor ℓ do número quântico azimutal haverá $2(\ell+1)-1 = 2\ell+1$ valores possíveis de m . Portanto, o número de funções $u_{n\ell m}$ que correspondem ao valor n do número quântico principal é

$$1 + 3 + 5 + \dots + 2(n-1)+1 = 1 + 3 + 5 + \dots + 2n-1 = \frac{2n \cdot n}{2} = n^2$$

Assim, o estado fundamental (camada K, $n=1$) é não degenerado e contém apenas a função normalizada

$$u_{100}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{A^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{r}{a}\right]$$

que se obtém imediatamente como o produto das funções normalizadas $Y_{00}(\theta, \varphi)$ e $R_{10}(r)$ escritas atrás.

A camada L ($n=2$) já correspondem 4 funções $u_{n\ell m}$ linearmente inde-

pendentes, que se obtêm de forma semelhante, e são

$$u_{200}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{A^3}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2-\rho}{4}\right) \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$$

$$u_{210}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{A^3}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\rho}{4} \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right] \cos \theta$$

$$u_{21\pm 1}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{A^3}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\rho}{4} \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right] \sin \theta \exp[\pm i\varphi]$$

Observe-se que as combinações lineares destas funções são ainda funções próprias do hamiltoniano, para o valor próprio E_2 , ainda que já não correspondam geralmente a valores bem definidos dos números quânticos l e m .

De maneira análoga, obteríamos as 9 funções próprias linearmente independentes da camada M ($n=3$), quer dizer,

$$u_{300}, u_{31-1}, u_{310}, u_{311}, u_{32-2}, u_{32-1}, u_{320}, u_{321}, u_{322}$$

e assim sucessivamente para as camadas exteriores.

Seria interessante estudar o comportamento destas funções no que respecta à sua dependência quer das variáveis angulares quer da variável radial. Mas, a esse propósito, contentar-nos-emos com examinar o caso do estado fundamental cuja função de estado é muito simples porque, sendo independente de θ e de φ , apresenta simetria esférica (tal acontece ~~em todos os casos~~, aliás, para qualquer estado \underline{s}).

Teremos então, pois que neste caso $\rho = 2Ar$

$$u_{100}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{A^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp[-Ar]$$

e, em consequência

$$|u_{100}|^2 = \frac{A^3}{\pi} \exp[-2Ar]$$

que é simplesmente uma exponencial decrescente com r (ver figura 1). Mas esta função não tem, efectivamente grande significado físico; o que tem verdadeiro significado físico é a probabilidade de encontrar a partícula

pendentes, que se obtêm de forma semelhante, e são

$$u_{200}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{A^3}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2-\rho}{4}\right) \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right]$$

$$u_{210}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{A^3}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\rho}{4} \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right] \cos \theta$$

$$u_{21\pm 1}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{A^3}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\rho}{4} \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right] \sin \theta \exp[\pm i\varphi]$$

Observe-se que as combinações lineares destas funções são ainda funções próprias do hamiltoniano, para o valor próprio E_2 , ainda que já não correspondam geralmente a valores bem definidos dos números quânticos l e m .

De maneira análoga, obteríamos as 9 funções próprias linearmente independentes da camada M ($n=3$), quer dizer,

$$u_{300}, u_{31-1}, u_{310}, u_{311}, u_{32-2}, u_{32-1}, u_{320}, u_{321}, u_{322}$$

e assim sucessivamente para as camadas exteriores.

Seria interessante estudar o comportamento destas funções no que respecta à sua dependência quer das variáveis angulares quer da variável radial. Mas, a esse propósito, contentar-nos-emos com examinar o caso do estado fundamental cuja função de estado é muito simples porque, sendo independente de θ e de φ , apresenta simetria esférica (tal acontece, aliás, para qualquer estado \underline{s}).

Teremos então, pois que neste caso $\rho = 2Ar$

$$u_{100}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{A^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp[-Ar]$$

e, em consequência

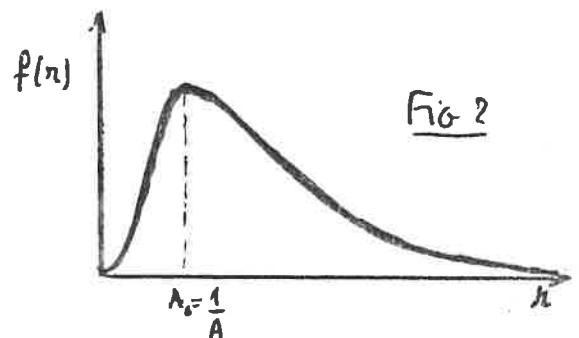
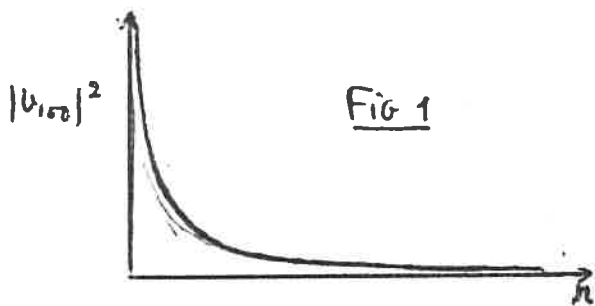
$$|u_{100}|^2 = \frac{A^3}{\pi} \exp[-2Ar]$$

que é simplesmente uma exponencial decrescente com r (ver figura 1). Mas esta função não tem, efectivamente grande significado físico; o que tem verdadeiro significado físico é a probabilidade de encontrar a partícula

associada a esta função de onda no volume compreendido entre as duas esferas de raio r e $r+dr$ respectivamente. Teremos, então

$$P(r, r+dr) = f(r) dr = \frac{A^3}{\pi} \exp[-2Ar] 4\pi r^2 dr = 4A^3 r^2 \exp[-2Ar] dr$$

e a função $f(r)$ varia com r muito diferentemente do que $|u_{100}(r)|^2$. De facto, verifica-se que $f(r)$ se anula para $r=0$, é positiva entre $r=0$ e $r=\frac{1}{A}$, se anula de novo para $r=\frac{1}{A}$ e decresce então para retornar assintoticamente o valor 0 para $r=+\infty$ (ver figura 2). Por outras palavras, a probabilidade



de localizar a partícula associada à onda u_{100} é máxima na vizinhança do ponto

$$r_0 = \frac{1}{A} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

e r_0 é, como se sabe, o valor do raio da primeira órbita do átomo de Bohr, correspondente ao estado fundamental do átomo de hidrogénio.

1. Funções de Legendre e funções associadas de Legendre

As funções ou polinómios de Legendre $P_l(\cos\theta) = P_l(x)$ podem ser definidas por meio da função geradora

$$(1) \quad G(x, t) = (1 - 2tx + t^2)^{-\frac{1}{2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l.$$

De facto, derivando (1) em ordem a t , vem

$$(x-t) \sum_l P_l t^l = (1-2tx+t^2) \sum_l l P_l t^{l-1},$$

o que implica a relação de recorrência entre três polinómios sucessivos

$$(2) \quad (l+1) P_{l+1} - x(2l+1) P_l + l P_{l-1} = 0.$$

De forma análoga, derivando (1) em ordem a x , obtém-se

$$t \sum_l P_l t^l = (1-2tx+t^2) \sum_l \frac{dP_l}{dx} t^l,$$

donde se deduz facilmente uma outra relação na qual figuram as derivadas das funções de Legendre:

$$(3) \quad \frac{dP_{l+1}}{dx} - 2x \frac{dP_l}{dx} + \frac{dP_{l-1}}{dx} = P_l.$$

Derivando agora (2) em ordem a x , e subtraindo (3) multiplicado por l , alcança-se a relação mais simples

$$(4) \quad \frac{dP_{l+1}}{dx} - x \frac{dP_l}{dx} = (l+1) P_l$$

quer dizer

$$(4') \quad \frac{dP_l}{dx} - x \frac{dP_{l-1}}{dx} = l P_{l-1}$$

Da, se multiplicarmos (3) por $l+1$ e subtrairmos do resultado a derivada de (2) em ordem a z , temos levado a escrever

$$(5) \quad z \frac{dP_l}{dz} - \frac{dP_{l-1}}{dz} = l P_l ;$$

enfim, multiplicando (5) por z , subtraindo membro a membro de (4'), e derivando o resultado em ordem a z , vem

$$\frac{d}{dz} \left\{ (1-z^2) \frac{dP_l}{dz} \right\} + l z \frac{dP_l}{dz} - l \frac{dP_{l-1}}{dz} + l P_l = 0$$

quer dizer, tendo em conta (5),

$$(6) \quad \frac{d}{dz} \left\{ (1-z^2) \frac{dP_l}{dz} \right\} + l(l+1) P_l = 0$$

Esta equação diferencial à qual satisfazem os polinómios de Legendre definidos por (1) coincide, no caso em que $m=0$, com a equação (16') do texto. Por outras palavras, as funções ou polinómios de Legendre são as funções próprias de L^2 para $m=0$.

Vamos agora definir a função associada de Legendre (de grau l e de ordem $|m|$), simbolizada por $P_l^{|m|}$, escrevendo

$$(7) \quad P_l^{|m|}(z) = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|} P_l(z)}{dz^{|m|}}$$

Observe-se que, de acordo com esta definição, as funções de Legendre são simplesmente as funções associadas de Legendre de ordem zero. De qualquer forma, derivando (6) $|m|$ vezes, vem

$$(8) \quad (1-z^2) \frac{d^{|m|+2} P_l(z)}{dz^{|m|+2}} - 2(|m|+1)z \frac{d^{|m|+1} P_l(z)}{dz^{|m|+1}} + \left\{ l(l+1) - |m|(|m|+1) \right\} \frac{d^{|m|} P_l(z)}{dz^{|m|}} = 0$$

Da (7) pode escrever-se

$$(9) \quad \frac{d^{|m|} P_l(z)}{dz^{|m|}} = (1-z^2)^{-\frac{|m|}{2}} P_l^{|m|}(z)$$

o que implica, por derivação sucessiva,

$$(9) \quad \frac{d^{l+1} P_l(x)}{dx^{l+1}} = (1-x^2)^{-\frac{l+1}{2}} \left\{ \frac{d P_l^{(l)}(x)}{dx} + \frac{l+1}{1-x^2} P_l^{(l)}(x) \right\}$$

$$(10) \quad \frac{d^{l+2} P_l(x)}{dx^{l+2}} = (1-x^2)^{-\frac{l+2}{2}} \left\{ \frac{d^2 P_l^{(l)}(x)}{dx^2} + \frac{2(l+1)}{1-x^2} \frac{d P_l^{(l)}(x)}{dx} + \frac{l(l+1)+l^2 x^2}{(1-x^2)^2} P_l^{(l)}(x) \right\}$$

e, introduzindo (7'), (9) e (10) em (8) resulta a equação

$$(11) \quad \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{d P_l^{(l)}}{dx} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{l^2}{1-x^2} \right\} P_l^{(l)} = 0$$

que é a equação (6') do texto. Concluímos, portanto, que as soluções da equação (6') são as funções associadas de Legendre.

O desenvolvimento em série de potências da função $(1-2tz+t^2)^{-1/2}$.

$$(1-2tz+t^2)^{-1/2} = 1 + zt + \frac{3z^2-1}{2} t^2 + \dots$$

permite calcular imediatamente os diversos polinômios de Legendre. Na verdade, de acordo com (1) teremos

$$P_0 = 1 \quad P_1 = z \quad P_2 = \frac{3z^2-1}{2} \quad \text{etc}$$

mas, na prática, para determinar as expressões de P_l , com $l \geq 2$, é mais cômodo utilizar a fórmula de recorrência (2) que, por exemplo para $l=1$, dá

$$P_2 = \frac{3z P_1 - P_0}{2}$$

e, substituindo os valores de P_0 e de P_1 deduzidos acima, vem a expressão de P_2 obtida previamente. De forma semelhante, deduziremos de (2), para $l=2$,

$$P_3 = \frac{5z P_2 - 2 P_1}{3} = \frac{5z^3 - 3z}{2}$$

Conhecidos os polinômios de Legendre $P_l(x)$, a definição (7) permite determinar facilmente as funções associadas de Legendre $P_l^{(m)}(x)$: para calcular

o que implica, por derivação sucessiva,

$$(9) \quad \frac{d^{l+1} P_l(z)}{dz^{l+1}} = (1-z^2)^{-\frac{l+1}{2}} \left\{ \frac{d P_l^{(l)}(z)}{dz} + \frac{l+1}{1-z^2} P_l^{(l)}(z) \right\}$$

$$(10) \quad \frac{d^{l+2} P_l(z)}{dz^{l+2}} = (1-z^2)^{-\frac{l+2}{2}} \left\{ \frac{d^2 P_l^{(l)}(z)}{dz^2} + \frac{2(l+1)z}{1-z^2} \frac{d P_l^{(l)}(z)}{dz} + \frac{l(l+1) + m^2 z^2}{(1-z^2)^2} P_l^{(l)} \right\}$$

e, introduzindo (7'), (9) e (10) em (8) resulta a equação

$$(11) \quad \frac{d}{dz} \left\{ (1-z^2) \frac{d P_l^{(l)}}{dz} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right\} P_l^{(l)} = 0$$

que é a equação (16') do texto. Concluímos, portanto, que as soluções da equação (16') são as funções associadas de Legendre.

O desenvolvimento em série de potências da função $(1-2tz+t^2)^{-1/2}$.

$$(1-2tz+t^2)^{-1/2} = 1 + zt + \frac{3z^2-1}{2} t^2 + \dots$$

permite calcular imediatamente os diversos polinômios de Legendre. Na verdade, de acordo com (1) teremos

$$P_0 = 1 \quad P_1 = z \quad P_2 = \frac{3z^2-1}{2} \quad \text{etc}$$

mas, na prática, para determinar as expressões dos P_l , com $l \geq 2$, é mais cômodo utilizar a fórmula de recorrência (2) que, por exemplo para $l=1$, dá

$$P_2 = \frac{3zP_1 - P_0}{2}$$

e, substituindo os valores de P_0 e de P_1 deduzidos acima, vem a expressão de P_2 obtida previamente. De forma semelhante, deduziremos de (2), para $l=2$,

$$P_3 = \frac{5zP_2 - 2P_1}{3} = \frac{5z^3-3z}{2}$$

Conhecidos os polinômios de Legendre $P_l(z)$, a definição (7) permite determinar facilmente as funções associadas de Legendre $P_l^{(m)}(z)$: para calcular

$P_l^{(m)}$ basta derivar $P_l(z)$ $|m|$ vezes e multiplicar o resultado por $(1-z^2)^{\frac{|m|}{2}}$.

Teremos, por exemplo

$$\frac{dP_3}{dz} = \frac{15z^2 - 3}{2} \quad \frac{d^2P_3}{dz^2} = 15z \quad P_3^{(2)} = 15z(1-z^2)$$

ou ainda, se fizermos $z = \cos \theta$,

$$P_3^{(2)} = 15 \cos \theta \sin^2 \theta$$

Escritas sob a esta forma, as funções associadas de Legendre não estão normalizadas. O cálculo da constante de normalização é enfadonho e sem qualquer interesse, de forma que não limitamos a transcrever a expressão da constante de normalização N_{lm} da função associada de Legendre $P_l^{(m)}$

$$(12) \quad N_{lm} = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2}$$

Assim, a função associada de Legendre $P_3^{(2)}$ normalizada será

$$P_3^{(2)} = \left[\frac{7}{2} \frac{1!}{5!} \right]^{1/2} 15 \sin^2 \theta \cos \theta = \sqrt{\frac{105}{16}} \sin^2 \theta \cos \theta$$

que é o valor que figura na tabela inserida no texto.

A função harmônica esférica Y_{lm} normalizada é simplesmente o produto da função associada de Legendre normalizada $P_l^{(m)}$ pela função $\frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$

2. Polinômios de Laguerre e funções associadas de Laguerre

O estudo dos polinômios de Laguerre e das respectivas funções associadas pode processar-se em termos análogos aos que utilizamos para o estudo dos polinômios e funções associadas de Legendre. Por isso, dispensamo-nos de retomar os cálculos em primeiro, contentando-nos com indicar uns poucos resultados fundamentais.

Para começar, diremos que os polinômios de Laguerre $L_n(P)$ são

as funções definidas no eixo positivo $0 \leq p < \infty$ pela função geradora

$$(13) \quad G(t, p) = \frac{1}{1-t} \exp\left[-\frac{pt}{1-t}\right] = \sum_n L_n(p) \frac{t^n}{n!}$$

Derivando esta expressão em ordem a t , obtém-se uma fórmula de recorrência entre três polinómios de Laguerre sucessivos

$$(14) \quad L_{n+1}(p) + (p - 2n - 1)L_n(p) + n^2 L_{n-1}(p) = 0,$$

assim como, por derivação de (13) em ordem a p se deduz a relação

$$(15) \quad \frac{dL_n}{dp} - n \frac{dL_{n-1}}{dp} + n L_{n-1} = 0;$$

alí, combinando de forma astuciosa (14) e (15) e considerando a derivada de (15) em ordem a p , verifica-se que $L_n(p)$ satisfaz a equação diferencial

$$(16) \quad p \frac{d^2 L_n}{dp^2} + (1-p) \frac{dL_n}{dp} + n L_n = 0$$

a qual pode ser considerada como uma outra definição dos polinómios de Laguerre, equivalente a (13).

Derivemos agora s vezes a equação (16)

$$(17) \quad p \frac{d^{2+s} L_n}{dp^{2+s}} + (1-p+s) \frac{d^{1+s} L_n}{dp^{1+s}} + (n-s) \frac{d^s L_n}{dp^s} = 0$$

e introduzamos a notação

$$(18) \quad L_n^s(p) = \frac{d^s L_n}{dp^s}$$

chamando a $L_n^s(p)$ o polinómio associado de Laguerre de ordem s e de grau $n-s$; então a equação (17) escrever-se-á

$$(17') \quad p \frac{d^2 L_n^s}{dp^2} + (1-p+s) \frac{dL_n^s}{dp} + (n-s) L_n^s = 0$$

que é uma outra definição dos polinômios associados de Laguerre. Aliaí, pondo $n = n + l$ e $s = 2l + 1$, a equação (17) identifica-se com a equação (48) do texto, o que justifica que tivéssemos apelidado as soluções de (48) os polinômios associados de Laguerre de grau $n - l - 1$ e de ordem $2l + 1$.

Uma outra forma de definir os polinômios associados de Laguerre é por meio da sua função geradora; da expressão (13) e da definição (18) deduz-se imediatamente que tal função geradora se pode exprimir pela relação

$$(19) \quad F_s(p, t) = \frac{(-1)^s u^s}{(1-u)^{2s+1}} \exp\left[-\frac{pt}{1-t}\right] = \sum_{n=0}^{\infty} L_s^n(p) \frac{t^n}{n!}$$

Entim, a partir do polinômio associado de Laguerre $L_s^n(p)$ define-se a função associada de Laguerre sob a forma

$$S_{n,l}(p) = e^{-\frac{p}{2}} p^l L_{n+l}^{2l+1}(p)$$

para a qual a constante de normalização tem o valor

$$C_{n,l} = \frac{(n-l-1)!}{2n [(n+l)!]^3}$$

pois que se demonstra facilmente que

$$\int_0^{\infty} e^{-p} p^{2l} [L_{n+l}^{2l+1}(p)]^2 p^2 dp = \frac{2n [(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}$$