

# Mecânica Quântica I

Jens Mund

DF-UFJF, 2021

## Resumo

Notas de aula *incompletas* do período 2014-3, atualizadas em 2021: As seções 1.6, 1.7, 1.9, 2.3-5 deixei para o livro-texto [2]. A ênfase nestas notas está nas Seções 1.2, 1.4, 1.5 e 2.2. A seção 2.1 é um resumo de uma parte da disciplina Fís. Mat. II [5].

## Conteúdo

<b>1</b>	<b>Mecânica Ondulatória</b>	<b>2</b>
1.1	Fenómenos Quânticos. . . . .	2
1.1.1	Aspectos corpusculares da radiação eletromagnética. . . . .	2
1.1.2	Espectra de átomos. . . . .	2
1.1.3	Aspectos ondulares da matéria. . . . .	2
1.2	Pacotes de Onda; Transformada de Fourier. . . . .	2
1.2.1	Transformada de Fourier. . . . .	2
1.2.2	Pacotes de onda. . . . .	3
1.3	Equação de Schrödinger. . . . .	6
1.4	Interpretação de Born; Noções básicas da probabilidade. . . . .	7
1.4.1	Interpretação de Born. . . . .	7
1.4.2	Noções básicas da probabilidade. . . . .	7
1.5	Observáveis e operadores. . . . .	10
1.6	Teorema de Ehrenfest. . . . .	12
1.7	Relações de incerteza gerais. . . . .	12
1.8	Equação de Schrödinger independente de tempo. . . . .	12
1.8.1	Estados ligados . . . . .	13
1.8.2	Estados de espalhamento . . . . .	13
1.9	Sistemas uni-dimensionais. . . . .	14
<b>2</b>	<b>Mecânica Quântica</b>	<b>14</b>
2.1	Quadro Matemático: Espaços de Hilbert, operadores, espectro. . . . .	14
2.1.1	Espaços de Hilbert e operadores. . . . .	14
2.1.2	Bases ortonormais e BON's generalizadas. . . . .	16
2.1.3	Teorema espectral. . . . .	20
2.2	Princípios da MQ. . . . .	24
2.3	Sistemas de 2 níveis; Spin 1/2. . . . .	26
2.4	Forças centrais; Momento angular. . . . .	26
2.5	Atomo de hidrogênio. . . . .	26

# 1 Mecânica Ondulatória

## 1.1 Fenómenos Quânticos.

### 1.1.1 Aspectos corpusculares da radiação eletromagnética.

**Radiação do corpo negro:** Planck (1900) conseguiu explicar esta radiação sob a hipótese que a radiação de uma certa frequência  $\nu$  pode ser emitida ou absorvida pelo corpo somente em múltiplos inteiros do quantum de energia  $h\nu$ , onde  $h$  é uma nova constante da natureza, o quantum de Planck:  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} Js$ .

**Efeito foto-elétrico:** Einstein (1905) explicou este efeito sob a hipótese que a própria luz consiste de quanta, os fótons, de energia  $E = h\nu$ .

**Efeito de Compton:** No espalhamento de raios-X com elétrons a frequência é parcialmente alterada (Compton 1923). Isto pode ser entendido sob a hipótese que a radiação de frequência  $\nu$  e vetor de onda  $\mathbf{k}$  consiste de partículas com Energia  $E = h\nu$  e  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , onde  $\hbar = h/2\pi$ .

### 1.1.2 Espectra de átomos.

As frequências observadas emitidas por átomos podem ser organizados em séries  $\{\nu_{ij}, i, j \in \mathbb{N}, i < j\}$  obedecendo o princípio de combinação de Rydberg-Ritz: Se  $\nu_{ij}$  e  $\nu_{jk}$  são frequências observadas, a frequência  $\nu_{ik} = \nu_{ij} + \nu_{jk}$  também é observada. Isto implica que estas frequências podem ser escritas como diferenças,  $\nu_{ij} = \nu_i - \nu_j$ . Bohr (1913) propôs associar as frequências  $\nu_i$  com os possíveis níveis  $E_i$  de energia dos átomos,

$$E_i = h\nu_i,$$

de tal maneira que a transição do átomo do nível  $E_i$  para  $E_j < E_i$  resulta na emissão de um fóton com energia  $E_i - E_j$ , correspondente a radiação com frequência  $\nu_{ij} = (E_i - E_j)/h$ .

### 1.1.3 Aspectos ondulares da matéria.

Partículas elementares como elétrons e neutrons mostram aspectos ondulares, principalmente fenômenos de interferência (Davisson and Germer 1923, Möllenstedt 1956, ótica de neutrons hoje em dia). De Broglie (1923) propôs associar a uma partícula livre com energia  $E$  e momento  $\mathbf{p}$  uma frequência angular  $\omega$  e um vetor de onda  $\mathbf{k}$  tal que valem as mesmas relações como no caso de fótons (relações de De Broglie):

$$E = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (1)$$

## 1.2 Pacotes de Onda; Transformada de Fourier.

### 1.2.1 Transformada de Fourier.

A *transformada de Fourier*,  $\tilde{\varphi}$ , de uma função  $\varphi : \mathbb{R}^D \rightarrow \mathbb{C}$  bem-comportada (ou seja, que cai para zero rapidamente suficiente para  $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ ) é definida por

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) := (2\pi)^{-D/2} \int_{\mathbb{R}^D} d^D \mathbf{x} \varphi(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}, \quad (2)$$

onde  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} := \sum_{i=1}^D k_i x_i$  é o produto escalar.

**Teorema 1** A transformada de Fourier  $\tilde{\varphi}$  é bem-definida para toda função  $\varphi$  em  $L^2(\mathbb{R}^D)$ .<sup>1</sup> Ademais, vale o **Teorema de Fourier**:

$$\varphi(\mathbf{x}) = (2\pi)^{-D/2} \int_{\mathbb{R}^D} d^D \mathbf{k} \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad (3)$$

e a **identidade de Parseval**:

$$\int d^D \mathbf{x} |\varphi(\mathbf{x})|^2 = \int d^D \mathbf{k} |\tilde{\varphi}(\mathbf{k})|^2, \quad \varphi \in L^2(\mathbb{R}^D). \quad (4)$$

Vale mencionar que a identidade de Parseval é equivalente com

$$\int d^D \mathbf{x} \overline{\psi(\mathbf{x})} \varphi(\mathbf{x}) = \int d^D \mathbf{k} \overline{\tilde{\psi}(\mathbf{k})} \tilde{\varphi}(\mathbf{k}), \quad \psi, \varphi \in L^2(\mathbb{R}^D). \quad (5)$$

### 1.2.2 Pacotes de onda.

Tentamos descrever uma partícula *livre* por uma onda, com função de onda  $\psi(t, \mathbf{x})$ . A partícula tenha velocidade  $\mathbf{v}$ , momento  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  e energia  $E = |\mathbf{p}|^2/2m$ . Pelas relações de de Broglie, estas grandezas deveriam ser relacionadas com a frequência angular e o vetor de onda por  $E = \hbar\omega$  e  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . Num primeiro passo, associamos com a partícula uma onda plana monocromática:

$$A e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)}, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n},$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $\mathbf{n}$  é a direção da propagação.  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda. A frequência angular  $\omega$  depende de  $\mathbf{k}$ ,  $\omega = \omega(\mathbf{k})$  (“relação de dispersão”). De fato, as relações de de Broglie implicam que

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m}, \quad k := |\mathbf{k}|. \quad (6)$$

Tal onda não é uma boa descrição de uma partícula com velocidade  $v$ : Primeiro, ela se estende através do espaço inteiro (em contraste à partícula que é praticamente puntiforme), e segundo, ela propaga com a velocidade (“velocidade de fase”)  $v_{ph} = \omega/k = \hbar k/2m = p/2m = v/2$ . Mas conseguimos uma melhor descrição por superposição contínua de ondas planas, ou seja, um pacote de onda:

$$\psi(t, \mathbf{x}) = \int d^D \mathbf{k} A(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega(\mathbf{k})t)}. \quad (7)$$

Pelo Teorema de Fourier, para  $t$  fixo a função  $A(\mathbf{k}) e^{-i\omega(\mathbf{k})t}$  deve ser  $(2\pi)^{-D/2}$  vezes a transformada de Fourier da função  $\mathbf{x} \mapsto \psi(t, \mathbf{x})$ :

$$A(\mathbf{k}) e^{-i\omega(\mathbf{k})t} = (2\pi)^{-D/2} \tilde{\psi}(t, \mathbf{k}).$$

Em particular,  $A(\mathbf{k}) \equiv (2\pi)^{-D/2} \tilde{\psi}(0, \mathbf{k})$  é fixado por  $\psi(0, \cdot)$ . Então,  $\psi(t, \cdot)$  é fixado por  $\psi(0, \cdot)$ . Ademais, o módulo  $|\tilde{\psi}(t, \mathbf{k})|$  independe de  $t$ . Por conseguinte, usando a identidade de Parseval, a integral

$$\int d^D \mathbf{x} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 = \int d^D \mathbf{k} |\tilde{\psi}(t, \mathbf{k})|^2 = (2\pi)^{-D} \int d^D \mathbf{x} |A(\mathbf{k})|^2$$

independe do tempo. Isto justifica a interpretação da integral como uma grandeza aditiva conservada, como massa ou carga da partícula (isto foi feito por Schrödinger), e  $|\psi(t, \mathbf{x})|^2$  como a densidade desta grandeza. Porém, veremos logo que essa interpretação não pode ser mantida.

<sup>1</sup>Isto é,  $\varphi$  é quadraticamente integrável:  $\int d^D \mathbf{x} |\varphi(\mathbf{x})|^2 < \infty$ .

**Evolução temporal.** Supomos que a função moduladora  $A(\mathbf{k})$  seja concentrada em torno do valor  $\mathbf{k}_0$  que corresponde à velocidade da partícula a ser descrita pelo pacote de onda,  $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}_0/m$ .

Fazemos a expansão de Taylor de  $\omega$  em torno de  $\mathbf{k}_0$ ,

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega_0 + \mathbf{v}_g \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) + Q(\mathbf{k}),$$

onde  $\omega_0 := \omega(\mathbf{k}_0)$ ,

$$\mathbf{v}_g := \text{grad}_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k}_0) \quad (8)$$

e  $Q(\mathbf{k})$  é da ordem  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|^2$ . No caso presente (da mecânica ondulatória)  $\omega(\mathbf{k})$  é dado por Eq. (6), então

$$\mathbf{v}_g = \frac{\hbar\mathbf{k}_0}{m}, \quad Q(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{2m}|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|^2 \quad (9)$$

(mas a discussão abaixo vale para outras relações de dispersão  $\omega(\mathbf{k})$ .) Substituindo a expansão de  $\omega$  na Eq. (7) dá

$$\psi(t, \mathbf{x}) = e^{i\delta_0 t} \int d^D \mathbf{k} A(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{v}_g t)} e^{-iQ(\mathbf{k})t}, \quad (10)$$

onde  $\delta_0 := \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{v}_g - \omega_0$ . Para tempos pequenos,  $Q(\mathbf{k}_0)t \ll 1$ , podemos desprezar o fator  $e^{-iQ(\mathbf{k})t}$  e temos

$$\psi(t, \mathbf{x}) \approx e^{i\delta_0 t} \psi(0, \mathbf{x} - \mathbf{v}_g t) :$$

O pacote preserve sua forma e propaga com a velocidade  $\mathbf{v}_g$ . Por isso  $\mathbf{v}_g$  é chamada de “velocidade do grupo” (em contraste à “velocidade da fase”). No caso presente (da mecânica ondulatória) ela coincide justamente com a velocidade  $\mathbf{v}$  da partícula, ver Eq. (9).

Este argumento poderia ser feito com qualquer  $\mathbf{k}_0$  no suporte da função  $A$ . Então o pacote propaga, ao mesmo tempo, com todas velocidades que correspondem, no sentido da Eq. (8), a algum  $\mathbf{k}_0$  no suporte de  $A$ . Isto implica que a extensão espacial do pacote deve se alargar linearmente com o correr do tempo (“dispersão” do pacote). Para fazer esse argumento rigoroso, supomos que o suporte da função moduladora  $A(\mathbf{k})$  é compacto, e introduzimos o conjunto de velocidades que correspondem aos  $\mathbf{k}$ 's contido no suporte de  $A$ :

$$\Gamma := \{\mathbf{v} \in \mathbb{R}^D \mid \exists \mathbf{k} \in \text{supp} A : \mathbf{v} = \text{grad} \omega(\mathbf{k})\},$$

o chamado “suporte de velocidades” de  $A$ . Vale o seguinte

**Teorema 2** *i) Se  $\mathbf{v} \notin \Gamma$ , a função  $t \mapsto \psi(t, \mathbf{v}t)$  cai rapidamente: Para todo  $n$  vale*

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |t|^n \psi(t, \mathbf{v}t) = 0.$$

*ii) Para todo  $\mathbf{v}$  (inclusive  $\mathbf{v} \in \Gamma$ ) existe uma constante  $c_{\mathbf{v}}$  tal que para grande  $|t|$  vale:*

$$|\psi(t, \mathbf{v}t)|^2 \simeq c_{\mathbf{v}} t^{-D} + O(t^{-D-1}).$$

*Mais explicitamente, no caso da relação de dispersão (6),  $\omega = \hbar k^2/2m$ , vale*

$$|\psi(t, \mathbf{v}t)|^2 \simeq \left| \frac{m}{\hbar t} \right|^D |\tilde{\psi}(0, m\mathbf{v}/\hbar)|^2 + O(t^{-D-1}). \quad (11)$$

*Comprovante.* “Stationary phase method”: Temos interesse no limite  $t \rightarrow \infty$  de um integral é da forma

$$I_t = \int d^D \mathbf{k} A(\mathbf{k}) e^{it\delta(\mathbf{k})}, \quad (12)$$

onde  $\delta$  é um polinômio *quadrático* em  $\mathbf{k}$ . Pegue  $\mathbf{k}_0 \in \text{supp}A$  tal que o gradiente de  $\delta(\mathbf{k})$  é zero em  $\mathbf{k}_0$ . Nesse ponto, a função  $\delta$  possui a expansão de Taylor  $\delta(\mathbf{k}) = \delta_0 + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot M(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)/2$ , onde  $M$  é uma matriz simétrica  $D \times D$ , e  $\delta_0 \doteq \delta(\mathbf{k}_0)$ . Fazendo a substituição de variáveis  $\mathbf{q} \doteq t^{1/2}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ , segue

$$\begin{aligned} I_t &= e^{it\delta_0} \int d^D \mathbf{k} A(\mathbf{k}) e^{\frac{it}{2}(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot M(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)} = e^{it\delta_0} |t|^{-D/2} \int d^D \mathbf{q} A(\mathbf{k}_0 + t^{-1/2} \mathbf{q}) e^{\frac{i}{2} \mathbf{q} \cdot M \mathbf{q}} \\ &\simeq e^{it\delta_0} \left(\frac{2\pi}{i|t|}\right)^{D/2} A(\mathbf{k}_0) (\det M)^{-1/2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Etc...

□

O comportamento do pacote pode ser visualizado por um diagrama espaço-temporal, ver Fig. 1. As linhas  $(t, \mathbf{v}t)$ ,  $\mathbf{v} \in \Gamma$ , geram um cone no espaço-tempo  $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^D$ . Fora do cone a densidade  $|\psi(t, \mathbf{v}t)|^2$  cai rapidamente para zero para grandes  $t$ . A densidade propaga de uma maneira semelhante a uma partícula clássica com velocidade constante  $\mathbf{v} \in \Gamma$  — com a grave diferença que o pacote de onda se alarga linearmente com o correr do tempo. Exemplo: Consideramos, em uma dimensão, um pacote de onda

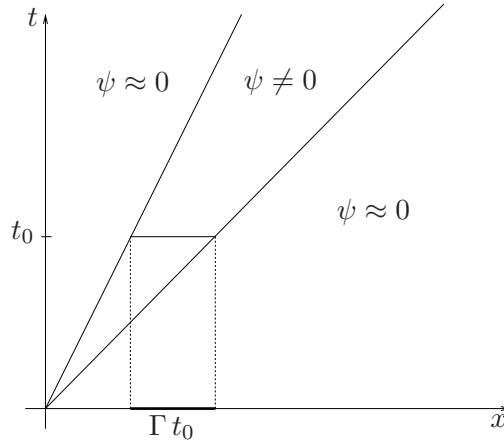


Figura 1: O cone gerado pelas linhas  $(t, \mathbf{v}t)$ ,  $\mathbf{v} \in \Gamma$ , no qual  $t \mapsto \psi(t, \mathbf{v}t)$  não cai rapidamente.

de forma Gaussiana,  $\tilde{\psi}(0, k) = e^{-a^2(k-k_0)^2/2}$ , onde  $a$  é uma constante da dimensão comprimento. Calcula-se (ver Lista 2)

$$|\psi(t, x)|^2 = \frac{a}{a(t)} e^{-(x - \hbar k_0 t/m)^2/a(t)^2}, \quad a(t)^2 := a^2 + \left(\frac{\hbar t}{ma}\right)^2.$$

A grandeza  $a(t)$  pode ser considerada como medida da largura do pacote. Consideramos um exemplo numérico: Para um elétron ( $m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ ) com largura inicial  $a = 10^{-6}m$ , temos depois de um segundo  $a(1s) = 10^2m$ . Se  $|\psi(t, x)|^2$  for interpretado como densidade de carga, então este alargamento contradiz a nossa experiência que partículas elementares chegando de distâncias grandes (por exemplo outras galáxias) ainda são “praticamente puntiformemente” localizados. A resolução desta contradição foi feita por Max Born: Ele interpretou  $|\psi(t, \mathbf{x})|^2$  como densidade de probabilidade de encontrar a partícula na posição  $\mathbf{x}$  no tempo  $t$ , ver Secção 1.4.

### 1.3 Equação de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}\psi, \quad (14)$$

onde  $\hat{H}$  é o chamado *operador Hamiltoniano*,

$$(\hat{H}\psi)(t, \mathbf{x}) := \frac{-\hbar^2}{2m} (\Delta\psi)(t, \mathbf{x}) + V(t, \mathbf{x})\psi(t, \mathbf{x}).$$

Aquí,  $\Delta$  é o operador de Laplace.

Não existe solução geral da equação de Schrödinger para  $V$  arbitrário. Apenas para alguns potenciais, felizmente relevantes na prática, existem soluções não-numéricas. Além disso, podemos afirmar alguns propriedades gerais, independentes do potencial, sobre soluções da equação de Schrödinger:

**“Não-realidade”.** As soluções necessariamente são funções com valores complexos. Por isso as funções de onda não são observáveis.

**Princípio de superposição.** Como a equação de Schrödinger é uma EDP linear, as soluções formam um espaço linear.

**Determinação.** Como a equação de Schrödinger é de primeira ordem no tempo, as soluções são unicamente fixadas por uma condição inicial, a saber a função de onda num tempo fixo  $t_0$ .

**Conservação.** Como no caso de um pacote de onda livre, a grandeza  $\int_{\mathbb{R}^D} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^D \mathbf{x}$  independe do tempo. Para ver isso, consideramos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 &= \frac{\partial}{\partial t} \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x}) + \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x}) \\ &= \frac{i}{\hbar} \{ \overline{\hat{H}\psi(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x}) - \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \hat{H}\psi(t, \mathbf{x}) \} \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \{ \overline{\Delta\psi(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x}) - \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \Delta\psi(t, \mathbf{x}) \} \\ &= -\frac{i\hbar}{2m} \operatorname{div} \{ \overline{\operatorname{grad}\psi(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x}) - \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \operatorname{grad}\psi(t, \mathbf{x}) \} \end{aligned}$$

(A primeira equação vale por que a conjugação complexa comuta com a diferenciação com respeito a uma variável real. Na segunda equação usamos a equação de Schrödinger. Terceira equação: Como  $V(\mathbf{x})$  é real, as contribuições correspondentes se cortam. Na última equação, usamos a regra de produto,  $\operatorname{div}((\operatorname{grad}f)g) = (\Delta f)g + \operatorname{grad}f \cdot \operatorname{grad}g$ . Os termos  $\operatorname{grad} \cdot \operatorname{grad}$  se cortam.) Esta equação pode ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 = -\operatorname{div} \mathbf{j}(t, \mathbf{x}), \quad (15)$$

onde  $\mathbf{j}$  é a chamada *densidade de corrente*, definida por

$$\mathbf{j}(t, \mathbf{x}) := \frac{i\hbar}{2m} (\overline{\operatorname{grad}\psi(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x}) - \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \operatorname{grad}\psi(t, \mathbf{x})). \quad (16)$$

A Eq. (15) é uma *equação de continuidade*, e é equivalente à conservação local

$$\frac{d}{dt} \int_G |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^D \mathbf{x} = - \oint_{\partial G} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{a} \quad (17)$$

para qualquer região  $G$  com contorno  $\partial G$ . Se  $\mathbf{j}$  cai para zero rapidamente suficiente para  $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ , isto implica a independência do tempo da grandeza  $\int_{\mathbb{R}^D} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^D \mathbf{x}$ .

## 1.4 Interpretação de Born; Noções básicas da probabilidade.

### 1.4.1 Interpretação de Born.

Born (1926) interpretou a grandeza  $|\psi(t, \mathbf{x})|^2$  como densidade de probabilidade de encontrar a partícula na posição  $\mathbf{x}$  no tempo  $t$ . Isto quer dizer que para uma dada região  $G \subset \mathbb{R}^3$  a probabilidade  $P_t(G)$  de encontrar a partícula descrita pelo pacote de onda  $\psi(t, \mathbf{x})$  é dada por

$$P_t(G) = \frac{1}{N} \int_G |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^3 \mathbf{x}, \quad N = \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^3 \mathbf{x}. \quad (18)$$

O fator de normalização  $N$  garante que a probabilidade de encontrar a partícula em *algum* lugar é um,  $P_t(\mathbb{R}^3) = 1$ . A função de onda  $\psi_1(t, \mathbf{x}) := N^{-1/2} \psi(t, \mathbf{x})$  obviamente é normalizada no sentido que vale  $\int_{\mathbb{R}^3} |\psi_1(t, \mathbf{x})|^2 d^3 \mathbf{x} = 1$ . Pela equação de continuidade (17), isto vale para todos tempos.

Para verificar ou falsificar afirmações sobre probabilidade, a mesma experiência tem que ser repetida um grande número de vezes com sistemas identicamente preparadas, um chamado *ensemble*. Consideramos por exemplo uma experiência de choque, consistente de uma fonte, um alvo e um detector ocupando uma região  $G$ . No caso ideal a fonte produz partículas identicamente preparadas com uma certa taxa, pequena suficiente para que as partículas não possam interagir uma com outra. No tempo  $t$  depois uma partícula saiu da fonte liga-se o detector. Ele responde se a partícula se encontra dentro naquele instante de tempo. Este procedimento repete-se um grande número  $N$  de vezes, e determina-se a frequência relativa com qual a partícula foi encontrada no detector. Esta sequência de frequências relativas converge para  $N \rightarrow \infty$  (por que não sabemos), e o limite é a mencionada probabilidade  $P_t(G)$ .

Esta interpretação de Born desiste em princípio da previsão do resultado de um único experimento. Muitos físicos se sentem desconfortável com esta posição. Por exemplo Einstein acreditou que a física no fundo é determinística (“O velho não joga dados”). Hoje em dia acreditamos que não existe uma teoria determinística e local do microcosmo.

### 1.4.2 Noções básicas da probabilidade.

No domínio quântico, o valor de um dado observável, se o sistema for preparado num dado estado, é necessariamente uma variável estocástica. No formalismo matemático da MQ as probabilidades dos possíveis resultados de medições são relacionados com a decomposição espectral de operadores auto-adjuntos. Revisamos essas noções.

O resultado da medição de um observável num sistema que se encontra num dado estado é uma *variável estocástica*,  $X$ :  $X$  não possui um valor, mas só uma distribuição de probabilidades para os valores. Operacionalmente, as probabilidades são as frequências relativas dos valores, encontradas num *ensemble* de sistemas identicamente preparadas: A probabilidade de encontrar um valor de  $X$  em  $I$ , em símbolos  $P(X \in I)$ , é dada por

$$P(X \in I) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(X \in I)}{N}, \quad (19)$$

onde  $N$  é o número total de repetições do mesmo experimento, e  $N(X \in I)$  é o número de vezes um valor no intervalo  $I$  foi encontrado. Matematicamente,  $X$  corresponde (bijetivamente) a uma medida  $\mu$  na reta real com a seguinte interpretação: Para cada intervalo  $I \subset \mathbb{R}$ ,  $\mu(I)$  é a probabilidade de encontrar um valor de  $X$  em  $I$ ,  $P(X \in I)$ . Como não temos aqui oportunidade de aprender a teoria de medida e integração, vamos distinguir o caso onde  $X$  pode ter apenas um conjunto discreto de valores

(variável estocástica discreta) e o caso onde o conjunto de possíveis valores de  $X$  é contínuo (variável estocástica contínua).

No caso de uma variável estocástica *discreta*,  $X$  possui um conjunto discreto de possíveis valores  $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots\}$  com probabilidades respectivas  $p_i$ , i.e., a probabilidade de encontrar o valor  $\lambda_i$  é  $p_i$ . Claro que a soma de todas probabilidades deve ser 1,  $\sum_{i=1,2,\dots} p_i = 1$ , pois *algum* valor será encontrado. Para um intervalo  $I \subset \mathbb{R}$ , a probabilidade de encontrar um valor de  $X$  em  $I$  é dada por

$$P(X \in I) = \sum_{i: \lambda_i \in I} p_i. \quad (20)$$

(Somatório sobre todos  $i$  com  $\lambda_i \in I$ .) O *valor esperado* (ou valor médio) de  $X$ , denotado por  $\langle X \rangle$ , é dado por

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1,2,\dots} \lambda_i p_i. \quad (21)$$

**Exemplo 3** Seja  $X :=$  número de pontos encontrados após jogar um dado. Então o conjunto de possíveis valores é  $\{1, \dots, 6\}$ , e todos valores têm a mesma probabilidade  $p_i = 1/6$ . O valor esperado é  $\sum_{i=1}^6 i \cdot 1/6 = 3,5$ .  $\square$

Dado uma função  $f$  na reta real, podemos definir uma nova variável estocástica,  $f(X)$ , com a seguinte interpretação operacional: Para cada membro do ensemble, pegue o valor encontrado de  $X$  e aplique  $f$ . Esta variável estocástica  $f(X)$  possui possíveis valores  $f(\lambda_1), f(\lambda_2), \dots$ , com probabilidades respectivas  $p_1, p_2, \dots$ . Em outras palavras,  $P(f(X) = f(\lambda_i)) = P(X = \lambda_i)$ , que implica

$$P(f(X) \in J) \stackrel{\text{Def}}{=} P(X \in f^{-1}(J)). \quad (22)$$

O valor esperado de  $f(X)$  é consequentemente dado por

$$\langle f(X) \rangle = \sum_i f(\lambda_i) p_i.$$

Vale mencionar que a probabilidade de encontrar um valor num intervalo  $I$  é igual ao valor esperado da função  $c_I(X)$ , onde  $c_I$  é a função característica<sup>2</sup> do intervalo  $I$ :

$$P(X \in I) = \langle c_I(X) \rangle. \quad (23)$$

(Demonstração: Exercício!) Observa-se que, dado a variável  $X$ , a aplicação  $f \mapsto \langle f(X) \rangle$  é linear:<sup>3</sup>

$$\langle (f + g)(X) \rangle = \sum_i (f(\lambda_i) + g(\lambda_i)) p_i = \langle f(X) \rangle + \langle g(X) \rangle, \quad (24)$$

$$\langle (c \cdot f)(X) \rangle = \sum_i c \cdot f(\lambda_i) p_i = c \langle f(X) \rangle. \quad (25)$$

---

2

$$c_I(x) := \begin{cases} 1 & \text{se } x \in I, \\ 0 & \text{se } x \notin I. \end{cases}$$

<sup>3</sup>Recordamos que as funções formam um espaço vetorial com adição dada por  $(f + g)(x) := f(x) + g(x)$  e multiplicação com escalares  $c \in \mathbb{C}$  dada por  $(c \cdot f)(x) := c \cdot f(x)$ .



Consideramos em particular a função  $f(X) = (X - \langle X \rangle)^2$ . O valor esperado desta função é uma medida para o desvio do valor esperado, a chamada variação  $(\Delta X)^2$ :

$$(\Delta X)^2 := \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (26)$$

(Aqui, temos usado a linearidade (24), (25), e lembrado que  $\langle X \rangle$  é um número.) O raiz desse número,  $\Delta X$ , é o *desvio padrão*.

Consideramos agora duas variáveis estocásticas  $X, Y$  (em  $\mathbb{R}$ ). Elas são chamadas de *independentes* se

$$P(X \in I \wedge Y \in J) = P(X \in I) \cdot P(Y \in J). \quad (27)$$

Neste caso, verifique-se facilmente

$$\langle XY \rangle = \langle X \rangle \langle Y \rangle. \quad (28)$$

Vale a pena mencionar que (no caso  $\Delta(X), \Delta(Y) \neq 0$ ) o número

$$\frac{\langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle}{\Delta(X)\Delta(Y)} \equiv \frac{\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle}{\Delta(X)\Delta(Y)} \quad (29)$$

é chamado de *coeficiente de correlação* de  $X, Y$ , e tem valores entre  $-1$  e  $1$ . Ele é uma medida para a correlação *linear*: Se ele é igual  $\pm 1$ ,  $X$  e  $Y$  são perfeitamente linearmente correlatas.<sup>4</sup> Se ele é zero,  $X$  e  $Y$  são chamadas de não-correlatas. (Então, a proposição acima afirma que “independentes” implica “não-correlatas”.)

No caso de uma variável estocástica *contínua*, o conjunto de possíveis valores de  $X$  é a reta real inteira, e as probabilidades são caracterizadas por uma *densidade de probabilidade*,  $\varrho$ . Isto quer dizer, a probabilidade de encontrar um valor de  $X$  num intervalo  $I \subset \mathbb{R}$  é dada por

$$P(X \in I) = \int_I \varrho(x) dx. \quad (30)$$

Claro que  $\varrho$  deve ser positivo,  $\varrho(x) \geq 0$ , e normalizado,  $\int_{\mathbb{R}} \varrho(x) dx = 1$ . O *valor esperado* é dado por

$$\langle X \rangle = \int_{\mathbb{R}} x \varrho(x) dx. \quad (31)$$

Funções de  $X$  são definidas pela Eq. (22). Para o valor esperado de  $f(X)$  nos obtemos

$$\langle f(X) \rangle = \int f(x) \varrho(x) dx.$$

Vale a linearidade (24), (25) (exercício!). A variação é definida como antes, primeira equação em (26), e pela linearidade também satisfaz a segunda equação em (26).

Vale mencionar que variáveis discretas podem ser encaradas como um caso especial de variáveis “contínuas” se nos admitimos distribuições como densidades de probabilidade: Seja  $X$  uma variável discreta com possíveis valores  $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots\}$  com probabilidades respectivas  $p_i$ . Isto corresponde a uma variável “contínua”  $X_c$  com densidade de probabilidade dada por

$$\varrho(x) := \sum_i p_i \delta(x - \lambda_i).$$

**(Exercício:** Mostrar que o valor esperado, a variação e a probabilidade de encontrar um valor num dado intervalo  $I$  coincidem para  $X$  e  $X_c$ .)

<sup>4</sup>I.e., existem números  $a$  e  $b$  tal que a dispersão de  $X - a - bY$  é nula.

## 1.5 Observáveis e operadores.

Entendimos que a posição de uma partícula é uma variável estocástica  $\mathbf{X}$ , e a densidade de probabilidade correspondente (que depende de  $t$ ) é dada por  $\varrho_t(\mathbf{x}) = |\psi(t, \mathbf{x})|^2$ . (Nesta secção, supomos que a função de onda seja normalizada.) Em outras palavras, a probabilidade de encontrar a partícula numa região  $G$  num dado tempo  $t$  é dada por

$$P_t(\mathbf{X} \in G) = \int_G |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^3 \mathbf{x}. \quad (32)$$

Queremos achar as densidades de probabilidade (ou pelo menos os valores esperados e desvios padrão) para outros observáveis como velocidade, momento, momento angular, energia etc. Vamos ver que eles são em grande parte fixadas pela interpretação de Born.

Começamos com a velocidade no caso de uma partícula *livre*. A velocidade  $\mathbf{v}$  de uma partícula livre é dada por  $(\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0))/t = \mathbf{x}(t)/t + O(t^{-1})$ , onde  $\mathbf{x}(t)$  é a posição no tempo  $t$ . Para grandes  $t$ , a posição inicial é irrelevante, então para medir a velocidade podemos começar com  $\mathbf{x}(0)$  qualquer e fazer  $\mathbf{v} = \lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{x}(t)/t$ . Daí, a probabilidade de encontrar uma velocidade em  $\Gamma \subset \mathbb{R}^3$  é dada por

$$P(\mathbf{v} \in \Gamma) = \lim_{t \rightarrow \infty} P_t(\mathbf{X}/t \in \Gamma) \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} P_t(\mathbf{X} \in t\Gamma)$$

Mas

$$\begin{aligned} P_t(\mathbf{X} \in t\Gamma) &= \int_{t\Gamma} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^3 \mathbf{x} = |t|^3 \int_{\Gamma} |\psi(t, t\mathbf{v})|^2 d^3 \mathbf{v} \\ &\simeq \int_{\Gamma} \underbrace{\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 |\tilde{\psi}\left(0, \frac{m\mathbf{v}}{\hbar}\right)|^2}_{\varrho_{\text{vel}}(\mathbf{v})} d^3 \mathbf{v} + O(t^{-1}), \end{aligned} \quad (33)$$

onde usamos a Eq. (11). Em outras palavras, a probabilidade  $P(\mathbf{v} \in \Gamma)$  de encontrar uma velocidade em  $\Gamma$  é dada por  $\int_{\Gamma} \varrho_{\text{vel}}(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}$ , onde

$$\varrho_{\text{vel}}(\mathbf{v}) := \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 |\tilde{\psi}\left(0, \frac{m\mathbf{v}}{\hbar}\right)|^2.$$

Esta grandeza deve ser então interpretada como densidade de probabilidade da velocidade da partícula. Como  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ , e  $m^3 d^3 \mathbf{v} = d^3 \mathbf{p}$ , este resultado também implica que

$$\varrho_{\text{mom}}(\mathbf{p}) := \left(\frac{1}{\hbar}\right)^3 |\tilde{\psi}\left(0, \frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right)|^2$$

é a densidade de probabilidade do momento da partícula. Observamos que em  $D$  dimensões, o fator  $\hbar^{-3}$  deve ser substituído por  $\hbar^{-D}$ .

No caso de uma partícula *em interação* nos medimos (teoricamente) a velocidade instantânea no momento  $t_0$  pela seguinte maneira. Em  $t_0$  nos desligamos a interação, e a partir desse momento a partícula é livre, com pacote de onda correspondente

$$\psi(t_0 + t, \mathbf{x}) = (2\pi)^{-D/2} \int \tilde{\psi}(t_0, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega(\mathbf{k})t)} d^D \mathbf{k}, \quad t > 0.$$

Agora o argumento do parágrafo anterior se aplica, com  $t = 0$  substituído por  $t = t_0$ , e concluímos que

$$\varrho_{\text{mom}, t_0}(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{\hbar}\right)^D |\tilde{\psi}(t_0, \frac{\mathbf{p}}{\hbar})|^2$$

é a densidade de probabilidade do momento instantâneo no tempo  $t_0$  de uma partícula.

Para outros observáveis (energia, momento angular, ...) é mais difícil determinar as densidades correspondentes (Capítulo 2). Por enquanto, calculamos somente os valores esperados e as variações. (Recordamos que  $\psi$  seja normalizado nesta secção.)

**Momento.** O valor esperado da componente  $j$  do momento no tempo  $t$  pode ser escrito

$$\begin{aligned}\langle P_j \rangle_t &= \hbar^{-3} \int p_j |\tilde{\psi}(t, \mathbf{p}/\hbar)|^2 d^3 \mathbf{p} = \int \hbar k_j |\tilde{\psi}(t, \mathbf{k})|^2 d^3 \mathbf{k} \stackrel{(a)}{=} \int \overline{\tilde{\psi}(t, \mathbf{k})} \frac{\hbar}{i} \widetilde{(\partial_j \psi)}(t, \mathbf{k}) d^3 \mathbf{k} \\ &\stackrel{(b)}{=} \int \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \frac{\hbar}{i} (\partial_j \psi)(t, \mathbf{x}) d^3 \mathbf{x},\end{aligned}$$

onde  $\partial_j \doteq \frac{\partial}{\partial x^j}$ . Na equação (a) usamos a relação  $\widetilde{(\partial_j \varphi)}(\mathbf{k}) = ik_j \cdot \tilde{\varphi}(\mathbf{k})$ . Na equação (b) usamos a identidade de Parseval (4). Repetindo este cálculo, temos

$$\langle P_{j_1} \cdots P_{j_n} \rangle_t = \int \overline{\psi(t, \mathbf{x})} \left( \frac{\hbar}{i} \partial_{j_1} \cdots \frac{\hbar}{i} \partial_{j_n} \psi \right)(t, \mathbf{x}) d^3 \mathbf{x}.$$

Por linearidade, isto implica que para um polinômio  $f(\mathbf{p})$  vale

$$\langle f(\mathbf{P}) \rangle_t = \int \overline{\psi(t, \mathbf{x})} f\left(\frac{\hbar}{i} \nabla\right) \psi(t, \mathbf{x}) d^3 \mathbf{x}.$$

Por exemplo, se  $f(\mathbf{p}) := \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$ , então  $f\left(\frac{\hbar}{i} \nabla\right) = -\hbar^2 \Delta$ , onde  $\Delta \equiv \sum_{j=1}^3 \partial_j^2$  é o Laplaciano.

**Posição.** O valor esperado da componente  $j$  da posição no tempo  $t$  é

$$\langle X_j \rangle_t = \int x_j \varrho_t(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} = \int \overline{\psi(t, \mathbf{x})} x_j \psi(t, \mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} = \int \overline{\psi(t, \mathbf{x})} (\hat{X}_j \psi)(t, \mathbf{x}) d^3 \mathbf{x},$$

onde  $\hat{X}_j$  é o *operador de multiplicação*,

$$(\hat{X}_j \varphi)(\mathbf{x}) := x_j \cdot \varphi(\mathbf{x}).$$

Similarmente, para uma função  $f$  o valor esperado de  $f(\mathbf{x})$  no momento  $t$  é

$$\langle f(\mathbf{X}) \rangle_t = \int \overline{\psi(t, \mathbf{x})} (f(\hat{\mathbf{X}}) \psi)(t, \mathbf{x}) d^3 \mathbf{x},$$

onde  $f(\hat{\mathbf{X}})$  é o operador definido por

$$(f(\hat{\mathbf{X}}) \varphi)(\mathbf{x}) := f(\mathbf{x}) \cdot \varphi(\mathbf{x}). \quad (34)$$

Para muitos outros observáveis o valor esperado é fixado por linearidade, por exemplo para a energia  $E = |\mathbf{p}|^2/2m + V(\mathbf{x})$ :

$$\langle E \rangle_t = \left\langle \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{P}}{2m} + V(\mathbf{X}) \right\rangle_t = \int \overline{\psi(t, \mathbf{x})} (\hat{H} \psi)(t, \mathbf{x}) d^3 \mathbf{x},$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,

$$\hat{H} := \frac{\hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{P}}}{2m} + V(\hat{\mathbf{X}}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(\hat{\mathbf{X}}).$$

Resumimos os resultados obtidos:

1. A um observável  $A$  corresponde na Mecânica Ondulatória um operador (diferencial)  $\hat{A}$ .

2. O valor esperado do resultado da medição de  $A$ , se o estado for preparado numa função de onda  $\psi_t(\mathbf{x}) \doteq \psi(t, \mathbf{x})$ , é dado por

$$\langle A \rangle_t = N^{-1} \int \overline{\psi_t(\mathbf{x})} (\hat{A}\psi_t)(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}, \quad N \doteq \int |\psi_t(\mathbf{x})|^2 d^3\mathbf{x}.$$

3. O observável de posição  $f(\mathbf{x})$  é representado pelo operador  $f(\hat{\mathbf{X}})$  de multiplicação com a função  $f(\mathbf{x})$ , ver Eq. (34). O observável de momento  $g(\mathbf{p})$ , onde  $g$  é um polinômio, é representado pelo operador diferencial  $g(-i\hbar\nabla)$ .
4. Somas de observáveis são representadas pelas somas dos operadores correspondentes.

No caso de produtos de observáveis  $A, B$  aparece o problema que classicamente  $AB = BA$ , mas os operadores correspondentes  $\hat{A}, \hat{B}$  podem não comutar,

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0, \quad (35)$$

onde  $\hat{A}\hat{B} := \hat{A} \circ \hat{B}$  é a composição (“produto”) de operadores. Neste caso, não está claro a priori se  $\hat{A}\hat{B}$  ou  $\hat{B}\hat{A}$  (ou alguma combinação linear) corresponde a  $AB$ . Se eles comutam, nos chamamos os observáveis  $A$  e  $B$  de *compatíveis*.<sup>5</sup> Nesse caso podemos sim representar o produto:

5. Produtos de observáveis são representados pelos produtos dos operadores correspondentes, dado que eles comutam.

## 1.6 Teorema de Ehrenfest.

## 1.7 Relações de incerteza gerais.

## 1.8 Equação de Schrödinger independente de tempo.

Por separação de variáveis, descobrimos que a equação de Schrödinger possui soluções da forma

$$\psi_t = e^{-iEt/\hbar} \varphi, \quad (36)$$

onde  $\varphi$  é uma solução da equação de Schrödinger independente de tempo,

$$\hat{H}\varphi = E \cdot \varphi. \quad (37)$$

Isto significa que a função  $\varphi$  é um auto-vetor do operador Hamiltoniano, com auto-valor  $E$ . Funções de onda da forma (36) são chamadas de *estados estacionários*.

**Lemma 4** *Seja  $\varphi$  um auto-vetor de um operador  $\hat{A}$ , com auto-valor  $\lambda$ :  $\hat{A}\varphi = \lambda \cdot \varphi$ . Entao vale:*

- i) Se  $\hat{A}$  é hermitiano,  $\lambda$  é real.*  
*ii) O valor esperado de  $\hat{A}$  no estado  $\varphi$  é  $\lambda$ , com variação zero:*

$$\langle A \rangle_\varphi = \lambda, \quad (\Delta A)_\varphi = 0.$$

*(Ou seja, no estado  $\varphi$  o observável  $A$  possui o valor  $\lambda$ , com probabilidade 1.)*

Observe que na Eq. (36) não só  $\varphi$  mas também o estado estacionário  $\psi_t$  é um auto-vetor do operador Hamiltoniano, com auto-energia  $E$ . Pelo Lemma,  $\psi_t$  possui a energia  $E$  para todos tempos  $t$ , i.e., uma medição do observável  $H$  (energia) em qualquer elemento do ensemble descrito por  $\psi_t$  e em qualquer tempo  $t$  dá o resultado  $E$ .

<sup>5</sup>Intrinsecamente, compatibilidade de dois observáveis e definida como seguinte. ...

A equação de Schrödinger independente de tempo (37) possui dois tipos de soluções:  $\varphi$  pode ser ou não normalizável (i.e., em  $L^2(\mathbb{R}^3)$ ). No primeiro caso,  $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^3)$  é um auto-vetor de  $\hat{H}$  e  $E$  é um auto-valor de  $\hat{H}$ , ou auto-energia. É um fato matemático que o conjunto de auto-energias é discreto. No segundo caso,  $\varphi \notin L^2(\mathbb{R}^3)$ , chamamos  $\varphi$  de auto-vetor *impróprio* (ou generalizado) e  $E$  de auto-energia *imprópria* de  $\hat{H}$ , respectivamente. O conjunto de auto-energias impróprias é contínuo.

Fisicamente, estes dois casos descrevem tipos de estados qualitativamente diferentes, a saber estados ligados e estados de espalhamento, respectivamente:

### 1.8.1 Estados ligados

**Definição 5** Uma solução  $\psi_t$  da equação de Schrödinger é chamada de *estado ligado* se para todo  $\varepsilon > 0$  existe uma região finita  $G \subset \mathbb{R}^3$  tal que para todos tempos  $t$  a probabilidade de encontrar a partícula em  $G$  é maior que  $1 - \varepsilon$ ,

$$\int_G |\psi_t(\mathbf{x})|^2 d^3x \geq 1 - \varepsilon.$$

Se  $\varphi$  é um auto-vetor (propriamente falando, i.e. normalizável), o estado estacionário correspondente,  $e^{-itE/\hbar}\varphi$ , é um estado ligado neste sentido. Superposições de estados estacionários deste tipo também descrevem estados ligados. Reciprocamente, para uma grande classe de potenciais  $V$  vale o seguinte

**Teorema 6** *Todo estado ligado pode ser escrito na forma*

$$\psi_t = \sum_n c_n \varphi_n e^{-itE_n/\hbar}, \quad (38)$$

onde os  $\varphi_n \in L^2(\mathbb{R}^3)$  são auto-vetores (normalizáveis) do Hamiltoniano:  $\hat{H}\varphi_n = E_n \cdot \varphi_n$ .

**Observação.** Vale mencionar que a (única) solução da Equação de Schrödinger com a condição inicial

$$\psi_0 = \sum_n c_n \varphi_n$$

é dada por (38).

### 1.8.2 Estados de espalhamento

**Definição 7** Uma solução  $\psi_t$  da equação de Schrödinger é chamada de *estado de espalhamento* se para toda região finita  $G \subset \mathbb{R}^3$  a probabilidade de encontrar a partícula em  $G$  cai para zero se  $|t| \rightarrow \infty$ :

$$\int_G |\psi_t(\mathbf{x})|^2 d^3x \rightarrow 0, \quad |t| \rightarrow \infty.$$

“Superposições contínuas” de estados estacionários impróprios podem descrever estados de espalhamento. Para uma grande classe de potenciais  $V$  com curto alcance vale o seguinte [7]:

**Teorema 8** *Todo estado de espalhamento pode ser escrito na forma*

$$\psi_t(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{k} A(\mathbf{k}) \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) e^{-itE(\mathbf{k})/\hbar},$$

onde os  $\chi_{\mathbf{k}}$  são auto-vetores impróprios do Hamiltoniano  $\hat{H}$ , i.e., distribuições que satisfazem

$$\hat{H}\chi_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k}) \cdot \chi_{\mathbf{k}}, \quad E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

no sentido de distribuições. Ademais, para grandes  $r \doteq \|\mathbf{x}\|$  as funções  $\chi_{\mathbf{k}}$  se comportam como

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \simeq e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + f(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{x}}) \frac{e^{ikr}}{r} + O(r^{-2}). \quad (39)$$

## 1.9 Sistemas uni-dimensionais.

Poço infinito e noção de uma base ortonormal (BON) de auto-vetores [4, Sec. 2.2];

Poço finito [2–4]; Degrau [3];

Potenciais degrau em geral (potencial localmente constante, com discontinuidades);

Efeito túnel; penetração em regiões classicamente proibidas.

Potencial- $\delta$ ;

Oscilador harmônico: método algébrico [4];

## 2 Mecânica Quântica

### 2.1 Quadro Matemático: Espaços de Hilbert, operadores, espectro.

Essa seção é um resumo da parte sobre espaços de Hilbert da Física Matemática II, veja as notas [5] para mais detalhes.

#### 2.1.1 Espaços de Hilbert e operadores.

**Definição 9** Seja  $\mathcal{H}$  um espaço linear. Um *produto escalar* em  $\mathcal{H}$  é uma aplicação  $\mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$ ,  $\psi, \phi \mapsto (\psi, \phi)$  antilinear e linear no primeiro e segundo argumento, respetivamente, que satisfaz

$$(\phi, \psi) = \overline{(\psi, \phi)} \quad \forall \phi, \psi \in \mathcal{H}.$$

e que é *positivo definido* no sentido que

$$(\psi, \psi) \geq 0 \quad \forall \psi \in \mathcal{H} \quad (40)$$

e a igualdade “=” vale somente se  $\psi = 0$ .

Dado um produto escalar, a *norma* de um vetor  $\psi$  é definida por<sup>6</sup>

$$\|\psi\| := \sqrt{(\psi, \psi)}. \quad (42)$$

Observa que a norma de uma soma de vetores satisfaz

$$\|\psi_1 + \psi_2\|^2 = \|\psi_1\|^2 + \|\psi_2\|^2 + 2\Re(\psi_1, \psi_2).$$

<sup>6</sup>Em geral, uma norma num espaço vetorial  $\mathcal{H}$  é uma aplicação  $n : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R}_0^+$  satisfazendo  $n(\psi) = 0 \Leftrightarrow \psi = 0$ ,  $n(c\psi) = |c|n(\psi)$  e a desigualdade do triângulo,

$$n(\psi + \phi) \leq n(\psi) + n(\phi). \quad (41)$$

Veremos embaixo que  $\|\cdot\|$  satisfaz esta desigualdade.

Se  $\psi_1$  e  $\psi_2$  são ortogonais segue o Teorema de Pitágoras

$$\|\psi_1 + \psi_2\|^2 = \|\psi_1\|^2 + \|\psi_2\|^2 \quad \text{se } (\psi_1, \psi_2) = 0. \quad (43)$$

Para um subespaço linear  $\mathcal{D} \subset \mathcal{H}$  definimos o *complemento ortogonal*  $\mathcal{D}^\perp$  por

$$\mathcal{D}^\perp := \{\psi \in \mathcal{H} : (\phi, \psi) = 0 \forall \phi \in \mathcal{D}\}.$$

Similarmente, o complemento ortogonal de um único vetor  $\phi$  denotamos por  $\phi^\perp$ ,

$$\phi^\perp := (\mathbb{C}\phi)^\perp.$$

Um fato muito útil é o seguinte. Seja  $\phi \in \mathcal{H}$  não-nulo. Então qualquer  $\psi \in \mathcal{H}$  possui uma única decomposição

$$\psi = \psi_0 + \psi_1, \quad \text{onde } \psi_0 \in \mathbb{C}\phi \text{ e } \psi_1 \in \phi^\perp. \quad (44)$$

A saber,

$$\psi_0 := \frac{(\phi, \psi)}{\|\phi\|^2} \phi \quad (45)$$

e  $\psi_1 := \psi - \psi_0$ . (Verifique que eles satisfazem (44) e que a decomposição é única!) A aplicação linear  $\psi \mapsto \psi_0$  é chamado o projetor em  $\phi$ , em símbolos  $P_\phi$ :

$$P_\phi \psi := \frac{(\phi, \psi)}{\|\phi\|^2} \phi. \quad (46)$$

(Exercício: Mostre que este operador é um projetor no sentido que  $P_\phi \circ P_\phi = P_\phi$ .)

Para qualquer  $\psi, \phi$  in  $\mathcal{H}$  vale a desigualdade de **Cauchy e Schwarz**:<sup>7</sup>

$$|(\phi, \psi)| \leq \|\phi\| \|\psi\|. \quad (47)$$

*Comprovante.* Se  $\phi = 0$ , a desigualdade é trivial. Então, seja  $\phi \neq 0$ . Neste caso, um dado  $\psi$  possui a decomposição (44),  $\psi = \psi_0 + \psi_1$  com  $\psi_0 \perp \psi_1$ , então pelo Pitágoras

$$\|\psi\|^2 = \|\psi_0\|^2 + \|\psi_1\|^2 \geq \|\psi_0\|^2 \equiv \|\phi\|^{-2} |(\phi, \psi)|^2,$$

que dá (47). □

**Exemplo 10** i)  $\mathcal{H} = \mathbb{C}^n$ : Denotamos os elementos por  $\underline{c} = (c_1, \dots, c_n)$  etc. Produto escalar:

$$(\underline{c}, \underline{c}') \doteq \sum_{i=1}^n \bar{c}_i c'_i.$$

ii)  $\mathcal{H} = \ell^2$ : Os elementos são seqüências infinitas  $\underline{c} = (c_1, c_2, \dots)$  tal que

$$\|\underline{c}\|^2 \doteq \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 < \infty.$$

Produto escalar:

$$(\underline{c}, \underline{c}') \doteq \sum_{i=1}^{\infty} \bar{c}_i c'_i.$$

iii)  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ : Produto escalar como antes,

$$(\psi, \phi) \doteq \int \overline{\psi(x)} \phi(x) dx.$$

□

<sup>7</sup>Agora podemos mostrar que  $\|\cdot\|$  satisfaz a desigualdade do triângulo (41):

$$\|\psi + \phi\|^2 = \|\psi\|^2 + \|\phi\|^2 + 2\Re(\psi, \phi) \leq \|\psi\|^2 + \|\phi\|^2 + 2|(\psi, \phi)| \leq \|\psi\|^2 + \|\phi\|^2 + 2\|\psi\| \|\phi\| = (\|\psi\| + \|\phi\|)^2.$$

**Noções topológicas.** Uma sequência  $\psi_n$  converge para  $\psi$  sse  $\|\psi_n - \psi\| \rightarrow 0$  se  $n \rightarrow \infty$ .

$K \subset \mathcal{H}$  é um subespaço *fechado* sse  $\psi_n \in K, \psi_n \rightarrow \psi$  implica  $\psi \in K$ .

Seja  $\mathcal{D} \subset \mathcal{H}$  um subconjunto de  $\mathcal{H}$ . O *fecho* de  $\mathcal{D}$ , em símbolos  $\mathcal{D}^-$ , é o menor conjunto fechado em  $\mathcal{H}$  que contém  $\mathcal{D}$ , i.e.,

$$\mathcal{D}^- \doteq \{\psi \in \mathcal{H} \mid \exists \psi_n \in \mathcal{D} : \psi_n \rightarrow \psi\}.$$

Um subconjunto  $\mathcal{D} \subset \mathcal{H}$  é chamado de *denso* em  $\mathcal{H}$ , se o fecho dele coincide com  $\mathcal{H}$ .

Uma sequência  $\psi_n$  em  $\mathcal{H}$  é chamada de *sequência de Cauchy* se para todo  $\varepsilon > 0$  existe um número  $N$  tal que para todos  $n, m > N$  vale

$$\|\psi_n - \psi_m\| < \varepsilon.$$

Se toda sequência de Cauchy converge em  $\mathcal{H}$ , o espaço é chamado de completo, ou *espaço de Hilbert*. Exemplos: Todo espaço vetorial de dimensão finita é completo;  $L^2(\mathbb{R})$  e  $l^2$  também são completos.

Sejam  $\mathcal{H}_1$  e  $\mathcal{H}_2$  dois espaços lineares com produtos escalares  $(\cdot, \cdot)_1$  e  $(\cdot, \cdot)_2$  respectivamente. Uma aplicação  $F : \mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2$  é chamada *contínua* em  $\psi \in \mathcal{H}_1$  se  $\psi_n \rightarrow \psi$  em  $\mathcal{H}_1$  implica  $F(\psi_n) \rightarrow F(\psi)$  em  $\mathcal{H}_2$ . Obviamente, uma aplicação *linear* é contínua em todos  $\psi \in \mathcal{H}$  se, e somente se, ela é contínua em 0. Vale mencionar que isto é equivalente com a existência de um número  $M > 0$  tal que para todo  $\psi \in \mathcal{H}_1$  vale

$$\|F(\psi)\|_2 \leq M\|\psi\|_1.$$

Consideremos dois casos especiais de aplicações lineares: Se  $\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_1$ , chamamos  $F$  de um *operador* em  $\mathcal{H}_1$ . Se  $\mathcal{H}_2 = \mathbb{C}$ , chamamos  $F$  de um *funcional*.

**Exemplo 11** Seja  $\phi \in \mathcal{H}$  fixo. Pela desigualdade de Cauchy-Schwarz mostra-se que o funcional

$$\psi \mapsto (\phi, \psi)$$

é contínuo. □

A inversão também vale se  $\mathcal{H}$  é completo [6]:

**Lemma 12 (Riesz)** *Seja  $\mathcal{H}$  um espaço de Hilbert e  $F : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$  um funcional contínuo. Então existe um vetor (único)  $\phi_F$  t.q.*

$$F(\psi) = (\phi_F, \psi) \quad \text{para todos } \psi \in \mathcal{H}. \quad (48)$$

### 2.1.2 Bases ortonormais e BON's generalizadas.

Todo espaço de Hilbert possui uma BON, i.e., uma família  $\varphi_i$  de vetores normalizados, onde  $i$  percorre algum conjunto de índices,  $i \in I$ , que são mutuamente ortogonais,

$$(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_{ij},$$

e tal que todo vetor  $\psi \in \mathcal{H}$  possui uma expansão<sup>8</sup>

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \varphi_i. \quad (49)$$

---

<sup>8</sup>A eq. (49) significa que a sequência  $\sum_{i=1}^N c_i \varphi_i$  converge para  $\psi$  se  $N \rightarrow \infty$ .



Os coeficientes  $c_i$  naquela expansão são unicamente determinadas, a saber

$$c_i = (\varphi_i, \psi). \quad (50)$$

Vale mencionar que a norma de  $\psi$  satisfaz a identidade de Parseval (generalizada):

$$\|\psi\|^2 = \sum_i |c_i|^2. \quad (51)$$

Todas BON's de um dado espaço  $\mathcal{H}$  possuem a mesma cardinalidade, a chamada *dimensão* do espaço. Ela pode ser finita, contável, ou não-contável. Nos vamos considerar somente o caso de dimensão contável (inclusive finita). (Neste caso, o espaço de Hilbert é chamado de separável.)

**BON's contínuas em  $L^2(\mathbb{R}^D)$ .** <sup>9</sup> Consideramos a família de funções (ondas planas)  $e_{\mathbf{k}}$ ,  $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^D$ , definidas por

$$e_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \doteq (2\pi)^{-D/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}. \quad (52)$$

Elas não são em  $L^2(\mathbb{R}^D)$ , mas mesmo assim existe o “produto escalar” com certas outras funções: Se  $\psi \in \mathcal{D} \doteq L^2(\mathbb{R}^D) \cap L^1(\mathbb{R}^D)$ , então existe para todo  $\mathbf{k}$  o “produto escalar”<sup>10</sup>

$$(e_{\mathbf{k}}, \psi) := \int \overline{e_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})} \psi(\mathbf{x}) d^D \mathbf{x} = (2\pi)^{-D/2} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \psi(\mathbf{x}) d^D \mathbf{x} \equiv \tilde{\psi}(\mathbf{k}). \quad (53)$$

O Teorema de Fourier, Eq. (3), pode ser escrito na forma<sup>11</sup>

$$\psi = \int \tilde{\psi}(\mathbf{k}) e_{\mathbf{k}} d^D \mathbf{k}. \quad (54)$$

As equações (53) e (54) são completamente análogas às Eqs. (50) e (49), respetivamente. Por isso a família  $\{e_{\mathbf{k}}, \mathbf{k} \in \mathbb{R}^D\}$  é chamada de uma *BON contínua* em  $L^2(\mathbb{R}^D)$ .

Como outro exemplo, consideramos a família de distribuições-delta  $\delta_{\mathbf{a}}(\mathbf{x}) := \delta(\mathbf{x} - \mathbf{a})$ . Eles também não são em  $L^2(\mathbb{R}^D)$ , mas mesmo assim o “produto escalar” com funções contínuas existe: Para  $\psi \in \mathcal{D} \doteq C(\mathbb{R}^D) \cap L^2(\mathbb{R}^D)$  vale

$$(\delta_{\mathbf{a}}, \psi) := \int \delta_{\mathbf{a}}(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d^D \mathbf{x} \equiv \psi(\mathbf{a}).$$

A identidade que define a distribuição-delta,

$$\psi(\mathbf{x}) = \int \psi(\mathbf{a}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{a}) d^D \mathbf{a},$$

pode ser lida como<sup>12</sup>

$$\psi = \int \psi(\mathbf{a}) \delta_{\mathbf{a}} d^D \mathbf{a}. \quad (55)$$

<sup>9</sup>Literatura: [2, Cap. II.A.3]

<sup>10</sup>Mais rigorosamente falando,  $e_{\mathbf{k}}$  é uma aplicação linear (um “funcional”) de  $\mathcal{D}$  em  $\mathbb{C}$ . O valor de  $e_{\mathbf{k}}$  aplicado em  $\psi \in \mathcal{D}$  designamos, em abuso de notação, por  $(e_{\mathbf{k}}, \psi)$ .

<sup>11</sup>A integral deve ser entendida no “sentido fraco”, a saber como seguinte: Para todo  $\phi \in \mathcal{D}$  vale

$$(\psi, \phi) = \int \overline{\tilde{\psi}(\mathbf{k})} (e_{\mathbf{k}}, \phi) d^D \mathbf{k}.$$

Essa equação é nada mais do que a identidade de Parseval (5).

<sup>12</sup>De novo, a integral deve ser entendida no “sentido fraco”: Para todo  $\phi \in \mathcal{D}$  vale

$$(\psi, \phi) = \int \overline{\psi(\mathbf{a})} (\delta_{\mathbf{a}}, \phi) d^D \mathbf{a}.$$

Então a família  $\{\delta_{\mathbf{a}}, \mathbf{a} \in \mathbb{R}^D\}$  também é uma BON contínua em  $L^2(\mathbb{R}^D)$ .

**BON's contínuas em  $\mathcal{H}$  arbitrário.** <sup>13</sup> Que tipo de objeto pode substituir as funções  $e_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$  ou distribuições  $\delta_{\mathbf{a}}(\mathbf{x})$  num espaço de Hilbert geral  $\mathcal{H}$ ? Naqueles exemplos, as funções  $e_{\mathbf{k}}$  (ou distribuições  $\delta_{\mathbf{a}}$ ) podem ser encaradas como aplicações lineares de um certo subespaço denso para os números complexos (“funcionais”).

Em geral, escolha-se um sub-espaço denso  $\mathcal{D} \subset \mathcal{H}$  e considera-se as aplicações lineares de  $\mathcal{D}$  em  $\mathbb{C}$  (contínuas numa certa topologia). O conjunto de tais funcionais é também um espaço linear, chamado o *dual* de  $\mathcal{D}$ , em símbolos  $\mathcal{D}'$ . O espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$  pode ser considerado como subespaço de  $\mathcal{D}'$ , identificando  $\psi \in \mathcal{H}$  com a aplicação<sup>14</sup>

$$\mathcal{D} \ni \phi \mapsto (\psi, \phi) \in \mathbb{C}.$$

Então temos as inclusões

$$\mathcal{D} \subset \mathcal{H} \subset \mathcal{D}'$$

(“Tripla de Gelfand” ou “*rigged Hilbert space*” [1]). Abusando a notação, vamos denotar uma aplicação  $\chi \in \mathcal{D}'$  por

$$\begin{aligned} \chi : \mathcal{D} &\rightarrow \mathbb{C}, \\ \phi &\mapsto (\chi, \phi), \end{aligned}$$

como se tratasse de um produto escalar. Consequentemente definimos para  $\phi \in \mathcal{D}$ ,  $\chi \in \mathcal{D}'$  e  $c \in \mathbb{C}$ :

$$(\phi, \chi) \doteq \overline{(\chi, \phi)}, \quad (c\chi, \phi) \doteq \bar{c}(\chi, \phi).$$

Os elementos de  $\mathcal{D}'$  são chamados de *vetores generalizados* ou também de *bra's*.<sup>15</sup>

Uma *BON contínua* sobre  $\mathcal{D} \subset \mathcal{H}$  é uma família de vetores generalizados  $\{\chi_k \in \mathcal{D}', k \in \Omega\}$ , onde  $\Omega$  é um subconjunto de  $\mathbb{R}^n$  para algum  $n$ , tal que para todo  $\psi \in \mathcal{D}$  vale

$$\psi = \int_{\Omega} (\chi_k, \psi) \chi_k d^n k. \quad (56)$$

A integral está sendo entendida no “sentido fraco”, ou seja, ela significa nada mais e nada menos do que: Para todo  $\phi \in \mathcal{D}$  vale a equação

$$(\psi, \phi) = \int_{\Omega} \overline{(\chi_k, \psi)} (\chi_k, \phi) d^n k. \quad (57)$$

Se o espaço  $\mathcal{H}$  é a soma direta de dois subespaços  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2$ , e  $\mathcal{B}_1$  é uma BON de  $\mathcal{H}_1$  e  $\mathcal{B}_2$  é uma BON contínua de  $\mathcal{H}_2$ , então a união  $\mathcal{B}_1 \cup \mathcal{B}_2$  é chamada de uma *BON generalizada* de  $\mathcal{H}$ .

**Relações de ortogonalidade e de completeza.** Se  $\{\varphi_i, i = 1, 2, \dots\}$  é uma BON a relação de completeza (49) pode ser escrita

$$\sum_{i=1}^{\infty} P_{\varphi_i} = \mathbf{1}, \quad (58)$$

<sup>13</sup>Literatura: [2, Cap. II.C.2]

<sup>14</sup>A topologia em  $\mathcal{D}$  deve ser tal que esta aplicação seja contínua.

<sup>15</sup>Neste contexto, os vetores em  $\mathcal{D}$  são chamados de *ket's*, e consequentemente  $(\chi, \phi)$  é um *bra-cket*. Notação frequentemente empregada [2]:  $\chi \doteq \langle \chi |$ ,  $\phi \doteq | \phi \rangle$ ,  $(\chi, \phi) \doteq \langle \chi | \phi \rangle$ .

onde  $P_\phi$  é o projetor definido na Eq. (46). Analogamente, se  $\mathcal{D} \subset \mathcal{H}$  é um subespaço e  $\chi \in \mathcal{D}'$  um vetor generalizado, denotamos a aplicação  $\phi \mapsto (\chi, \phi)\chi$  de  $\mathcal{D}$  em  $\mathcal{D}'$  por  $P_\chi$ :

$$P_\chi \phi := (\chi, \phi)\chi. \quad (59)$$

Se  $\{\chi_k, k \in \Omega\}$  é uma BON contínua sobre  $\mathcal{D}$ , a equação (56) pode ser agora escrita como

$$\int_{\Omega} d^n k P_{\chi_k} = \mathbf{1}. \quad (60)$$

Se o espaço de Hilbert for o  $L^2(\mathbb{R}^D)$ , então a relação de completeza pode ser escrita como

$$\sum_i \overline{\varphi_i(\mathbf{x})} \varphi_i(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (61)$$

$$\int_{\Omega} d^n k \overline{\chi_k(\mathbf{x})} \chi_k(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (62)$$

no caso de uma BON ou BON contínua, respetivamente.

**Notação de Dirac.** <sup>16</sup> Dado um subespaço  $\mathcal{D}$  com dual  $\mathcal{D}'$ , é costume chamar os vetores em  $\mathcal{D}$  de *ket's*, e os vetores generalizados em  $\mathcal{D}'$  de *bra's*.<sup>17</sup> Na notação de Dirac, os kets são denotados por  $|\phi\rangle \in \mathcal{D}$ , e os bra's de  $\langle\chi| \in \mathcal{D}'$ . A imagem de  $|\phi\rangle \in \mathcal{D}$  sob  $\langle\chi| \in \mathcal{D}'$  (a qual nós temos denotado por  $(\chi, \phi)$ ) é denotado por  $\langle\chi|\phi\rangle$  – um *bra-cket*. Como acima, os vetores  $\psi \in \mathcal{H}$  são considerados casos especiais de vetores generalizados, e consequentemente, o produto escalar é escrito como  $\langle\psi|\phi\rangle$ , sendo interpretado como a imagem de  $|\phi\rangle$  sob o bra  $\langle\psi| \in \mathcal{H} \subset \mathcal{D}'$ .

Com esta notação, o projetor  $P_\phi$  (46) pode ser escrito como  $P_\phi = \|\phi\|^{-2} |\phi\rangle\langle\phi|$  ou, se  $\phi$  é normalizado:

$$P_\phi = |\phi\rangle\langle\phi|, \quad \text{se } \|\phi\| = 1, \quad (63)$$

e similarmente a aplicação  $P_\chi$  da Eq. (59). Com isso, as relações de completeza (58) e (60) escrevem-se

$$\sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = \mathbf{1},$$

$$\int_{\Omega} d^n k |\chi_k\rangle\langle\chi_k| = \mathbf{1},$$

respetivamente.

**O operador adjunto.** Seja  $A$  um operador num espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Se  $A$  é contínuo, o domínio coincide (sem perder generalidade) com o espaço  $\mathcal{H}$  inteiro. Neste caso, o operador *adjunto*  $A^*$  é definido por:  $A^*\psi$  é o único vetor tal que para todo  $\phi \in \mathcal{H}$  vale

$$(A^*\psi, \phi) = (\psi, A\phi). \quad (64)$$

A maioria de operadores que correspondem à observáveis na MQ são não-contínuos. Um operador não-contínuo  $A$  geralmente não pode ser definido em todos vetores, mas

<sup>16</sup>Literatura: [2, Cap. II.B].

<sup>17</sup>Notação de [2]:  $\mathcal{D} = \mathcal{E}$ ,  $\mathcal{D}' = \mathcal{E}^*$ . Vale mencionar que, em contraste ao que esta sendo sugerido na literatura [2, Cap. II.B.2], não existe “um subespaço discriminado”,  $\mathcal{D}$ , de estados. Dependendo do problema, escolhe-se um subespaço adequado, por exemplo para empregar o teorema espectral de um dado observável, ver abaixo.

apenas no chamado *domínio*,  $D(A)$ . Neste caso, definimos primeiro o domínio de  $A^*$  por

$$D(A^*) := \{\psi \in \mathcal{H} \mid \phi \mapsto (\psi, A\phi) \text{ é contínuo para } \phi \in D(A)\}.$$

Se  $\psi$  está em esse espaço, o Lema de Riesz afirma que existe um único vetor  $\chi \in \mathcal{H}$  tal que vale  $(\chi, \phi) = (\psi, A\phi)$  para todo  $\phi \in D(A)$ . Como  $\chi$  depende obviamente linearmente de  $\psi$ , podemos escrever  $\chi =: A^*\psi$ . Isto define o operador adjunto  $A^*$  de  $A$ .

O operador  $A$  é chamado de *hermiteano* se  $D(A) \subset D(A^*)$  e  $A^*|_{D(A)} = A$ . Equivalentemente,  $A$  é hermiteano se para todo  $\phi, \psi \in D(A)$  vale

$$(\psi, A\phi) = (A\psi, \phi). \quad (65)$$

Um operador  $A$  é chamado de *auto-adjunto* sse

$$D(A^*) = D(A) \quad \text{e} \quad A^* = A.$$

Obviamente,  $A$  hermiteano implica  $A$  auto-adjunto, mas a inversão vale somente para operadores contínuos. Os operadores que correspondem a observáveis na Mecânica Quântica devem ser auto-adjuntos, por que eles sempre possuem uma BON de auto-vetores (generalizados), ver abaixo, propriedade indispensável para a interpretação do formalismo.

Exemplo para um operador auto-adjunto: O operador de multiplicação (correspondente ao observável posição), ou funções  $f(\hat{\mathbf{X}})$ ,  $f: \mathbb{R}^D \rightarrow \mathbb{R}$ , desse operador com domínio

$$D(f(\hat{\mathbf{X}})) := \{\psi \in L^2(\mathbb{R}^D) : \int f(\mathbf{x})^2 |\psi(\mathbf{x})|^2 d^D \mathbf{x} < \infty\}.$$

### 2.1.3 Teorema espectral.

No seguinte seja  $A$  um operador em algum espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ , com domínio  $D(A)$ . Recordamos que  $\lambda \in \mathbb{C}$  é um auto-valor de  $A$  se existe um vetor  $\psi \neq 0$  tal que

$$(A - \lambda \mathbf{1})\psi = 0.$$

Se existem  $d$  auto-vetores linearmente independentes com o mesmo auto-valor  $\lambda$ , chamamos  $\lambda$  de degenerado com *multiplicidade*  $d$ . Supomos agora que nos temos discriminado um subespaço denso  $\mathcal{D} \subset \mathcal{H}$ .

**Definição 13** Um vetor generalizado  $\chi \in \mathcal{D}'$  é chamado de um *auto-vetor generalizado* de  $A$  com auto-valor generalizado  $\lambda$  se para todo  $\psi \in \mathcal{D} \cap D(A^*)$  com  $A\psi \in \mathcal{D}$  vale

$$(\chi, (A^* - \bar{\lambda} \mathbf{1})\psi) = 0. \quad (66)$$

No caso quando  $\chi$  é na verdade um vetor em  $\mathcal{H}$ , a aplicação  $(\chi, \cdot)$  é o produto escalar e nos podemos jogar  $A^* - \bar{\lambda} \mathbf{1}$  ao outro lado e escrever

$$(A - \lambda \mathbf{1})\chi = 0. \quad (67)$$

No caso geral,  $\chi \in \mathcal{D}'$ , escrevemos a mesma equação simbolicamente, o sentido dela sendo justamente (66).

Recordamos que num espaço de Hilbert de dimensão finita todo operador hermiteano possui uma BON de auto-vetores. A afirmação análoga, o teorema espectral, vale no caso de dimensão infinita para operadores auto-adjuntos.

**Exemplo 14** *i)* A família  $\{\delta_a, a \in \mathbb{R}\}$  é uma BON contínua em  $L^2(\mathbb{R})$  de auto-vetores generalizados do operador de multiplicação  $\hat{X}$  sobre  $\mathcal{D} := C_0(\mathbb{R})$ ,<sup>18</sup> pois para todo  $\phi \in \mathcal{D}$  e  $a \in \mathbb{R}$  vale  $\hat{X}^* \phi = \hat{X} \phi$  e

$$(\delta_a, \hat{X} \phi) = a \phi(a) = a (\delta_a, \phi).$$

*ii)* A família de ondas planas  $\{e_{\mathbf{k}}, \mathbf{k} \in \mathbb{R}^D\}$ , ver Eq. (52), é uma BON contínua em  $L^2(\mathbb{R}^D)$  de auto-vetores generalizados do operador correspondente ao momento,  $\hat{\mathbf{P}} := \frac{\hbar}{i} \nabla$ , sobre  $\mathcal{D} := C_0^\infty(\mathbb{R}^D)$ ,<sup>19</sup> pois para todo  $\phi \in \mathcal{D}$  e  $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^D$  vale  $\hat{\mathbf{P}}_j^* \phi = \hat{\mathbf{P}}_j \phi$  e

$$(e_{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{P}} \phi) = \frac{\hbar}{i} \widetilde{(\nabla \phi)}(\mathbf{k}) = \hbar \mathbf{k} \tilde{\phi}(\mathbf{k}) = \hbar \mathbf{k} (e_{\mathbf{k}}, \phi).$$

(Esta sequência de equações na verdade são três sequências: Uma para cada componente do operador-momento.) Então,  $e_{\mathbf{k}}$  é um auto-vetor generalizado da componente- $j$  do momento,  $\hat{P}_j$ , com auto-valor generalizado  $\hbar k_j$ .

*iii)* A mesma família de ondas planas é uma BON contínua de auto-vetores generalizados do Hamiltoniano livre  $\hat{H}_0 := \frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ , pois

$$(e_{\mathbf{k}}, \hat{H}_0 \phi) = \frac{-\hbar^2}{2m} \widetilde{(\Delta \phi)}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} (e_{\mathbf{k}}, \phi).$$

□

O teorema espectral afirma que essa situação prevalece para todo operador auto-adjunto. Nós vamos conhecer este teorema numa forma que não vale para certos operadores, considerados “patológicos” na MQ.<sup>20</sup>

**Teorema 15 (Teorema espectral)** *Todo operador auto-adjunto  $\hat{A}$  possui uma BON generalizada de auto-vetores generalizados. Mais precisamente,<sup>21</sup> existe uma família de vetores e vetores generalizados sobre algum subespaço denso  $\mathcal{D} \subset \mathcal{H}$*

$$\{\varphi_{\nu,i} \in \mathcal{H}, \nu = 1, 2, \dots, i = 1, \dots, d_\nu\} \cup \{\chi_{k,j} \in \mathcal{D}', k \in \Omega, j = 1, \dots, d(k)\}$$

onde  $\Omega$  é um subconjunto de algum  $\mathbb{R}^n$ , tal que os  $\varphi_{\nu,i}$  e  $\chi_{k,j}$  são auto-vetores (generalizados) de  $\hat{A}$ ,

$$\hat{A} \varphi_{\nu,i} = a_\nu \cdot \varphi_{\nu,i}, \quad e \quad (68)$$

$$\hat{A} \chi_{k,j} = a(k) \cdot \chi_{k,j} \quad (69)$$

no sentido da Eq. (67). Ademais, a família é uma BON generalizada, i.e., para todo  $\psi \in \mathcal{D}$  vale no sentido da Eq. (56):

$$\psi = \sum_{\nu,i} (\varphi_{\nu,i}, \psi) \varphi_{\nu,i} + \int_{\Omega} \sum_{j=1}^{d(k)} (\chi_{k,j}, \psi) \chi_{k,j} d^n k.$$

O número  $d_\nu$  (ou  $d(k)$ ) é a multiplicidade do auto-valor  $a_\nu$  (ou auto-valor generalizado  $a(k)$ , respectivamente). O conjunto dos auto-valores  $a_\nu$  é o chamado espectro discreto de  $\hat{A}$ , e o conjunto dos números  $a(k)$ ,  $k \in \Omega$ , é o chamado espectro contínuo. A união

<sup>18</sup>Denotamos por  $C_0(\mathbb{R})$  as funções contínuas com suporte finito.

<sup>19</sup>Denotamos por  $C_0^\infty(\mathbb{R}^D)$  as funções suaves (infinitamente deriváveis) com suporte finito.

<sup>20</sup>A saber, para operadores com espectro singular contínuo [6] o enunciado do Teorema é um pouco diferente.

<sup>21</sup>A seguinte formulação vale apenas para operadores sem espectro singular contínuo.

de dos dois é o *espectro* de  $\hat{A}$ .<sup>22</sup> O subespaço de  $\mathcal{H}$  gerado pelos auto-vetores  $\varphi_{\nu,i}$  é as vezes denotado por  $\mathcal{H}_{\text{disc}}(\hat{A})$ , e o subespaço gerado pelos  $\chi_{k,j}$  por  $\mathcal{H}_{\text{cont}}(\hat{A})$ . Como já mencionado nos Teoremas 6 e 8, no caso do Hamiltoniano  $\hat{H}$ , o espaço  $\mathcal{H}_{\text{disc}}(\hat{H})$  coincide com os estados ligados e  $\mathcal{H}_{\text{cont}}(\hat{H})$  com os estados de espalhamento.

**Lemma 16** *O espéctro de um operador auto-adjunto é real.*

*Comprovante.* No caso dos auto-valores propriamente falando, a demonstração é um exercício. Consideramos o espéctro contínuo. Para  $\phi, \psi \in \mathcal{D} \cap \mathcal{H}_{\text{cont}}(\hat{A})$  (o subespaço gerado pelos  $\chi_{k,j}$ ) a relação de completeza (57) implica as duas equações

$$\begin{aligned} (\psi, A\phi) &= \int_{\Omega} d^n k \overline{(\chi_{k,j}, \psi)} (\chi_{k,j}, A\phi) = \int_{\Omega} d^n k \overline{a(k)} \overline{(\chi_{k,j}, \psi)} (\chi_{k,j}, \phi), \\ (A^*\psi, \phi) &= \int_{\Omega} d^n k \overline{(\chi_{k,j}, A^*\psi)} (\chi_{k,j}, \phi) = \int_{\Omega} d^n k a(k) \overline{(\chi_{k,j}, \psi)} (\chi_{k,j}, \phi). \end{aligned}$$

(Na primeira linha escrevemos  $(\chi_{k,j}, A\phi) = (\chi_{k,j}, A^*\phi) = \overline{a(k)} (\chi_{k,j}, \phi)$  pois  $A = A^*$  e  $\chi_{k,j}$  é um auto-vetor generalizado no sentido da Eq. (66). Na segunda linha escrevemos  $\overline{(\chi_{k,j}, A^*\psi)} = \overline{a(k)} \overline{(\chi_{k,j}, \psi)} = a(k) \overline{(\chi_{k,j}, \psi)}$ .) Como  $A$  é auto-adjunto, as duas linhas coincidem, implicando em  $\overline{a(k)} = a(k)$  para todo  $k \in \Omega$ .  $\square$

Observa que para  $\phi \in \mathcal{D} \cap D(\hat{A})$  vale

$$A\phi = \sum_{\nu,i} a_{\nu} (\varphi_{\nu,i}, \phi) \varphi_{\nu,i} + \int_{\Omega} d^n k a(k) \sum_j (\chi_{k,j}, \phi) \chi_{k,j} \quad (70)$$

no sentido da Eq. (66). Usando a notação de Dirac, isso pode ser escrito

$$A = \sum_{\nu,i} a_{\nu} |\varphi_{\nu,i}\rangle \langle \varphi_{\nu,i}| + \int_{\Omega} d^n k a(k) \sum_j |\chi_{k,j}\rangle \langle \chi_{k,j}|. \quad (71)$$

A Eq. (70) significa realmente que para  $\psi \in \mathcal{D}$  e  $\phi \in \mathcal{D} \cap D(\hat{A})$  vale

$$(\psi, A\phi) = \sum_{\nu,i} a_{\nu} (\psi, \varphi_{\nu,i}) (\varphi_{\nu,i}, \phi) + \int_{\Omega} d^n k a(k) \sum_j (\psi, \chi_{k,j}) (\chi_{k,j}, \phi). \quad (72)$$

(Ver demonstração do Lema acima.) Aquí, escrevemos  $(\psi, \chi_{k,j}) := \overline{(\chi_{k,j}, \psi)}$ .

**Cálculo funcional.** Seja  $\hat{A}$  um operador auto-adjunto em  $\mathcal{H}$  e  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$  uma função mensurável [8]. Então define-se o operador  $f(\hat{A})$  pela seguinte maneira: Seja  $\{\varphi_{\nu,i}, \chi_{k,j}\}$  uma BON generalizada de auto-vetores (generalizados) cuja existência foi afirmada no teorema espectral. O domínio de  $f(\hat{A})$  é dado por

$$\begin{aligned} D(f(\hat{A})) &:= \left\{ \phi \in \mathcal{H} : \underbrace{\sum_{\nu,i} |f(a_{\nu})|^2 (\varphi_{\nu,i}, \phi)^2 + \int_{\Omega} \sum_j |f(a(k))|^2 (\chi_{k,j}, \phi)^2 d^n k}_{= \|f(\hat{A})\phi\|^2} < \infty \right\}. \end{aligned}$$

<sup>22</sup>Em geral, a definição do espectro de um operador é diferente, mas no caso de um operador auto-adjunto ela coincide com a nossa.

Para  $\phi \in D(f(\hat{A}))$  define-se

$$f(\hat{A})\phi := \sum_{\nu,i} f(a_\nu)(\varphi_{\nu,i}, \phi) \varphi_{\nu,i} + \int_{\Omega} \sum_j f(a(k))(\chi_{k,j}, \phi) \chi_{k,j} d^n k$$

no sentido da Eq. (56). Observamos que vale

$$(\psi, f(\hat{A})\psi) = \sum_{\nu,i} f(a_\nu)|(\varphi_{\nu,i}, \psi)|^2 + \int_{\Omega} \sum_j f(a(k))|(\chi_{k,j}, \psi)|^2 d^n k \quad (73)$$

Um fato importante é que a aplicação  $f \mapsto f(\hat{A})$  é um isomorfismo de álgebras involutivas: Em particular, vale

$$(f \cdot g)(\hat{A}) = f(\hat{A})g(\hat{A}), \quad \bar{f}(\hat{A}) = (f(\hat{A}))^*, \quad 1(\hat{A}) = \mathbf{1}, \quad (74)$$

onde as funções  $f \cdot g$  e  $\bar{f}$  são definidas por  $(f \cdot g)(x) := f(x)g(x)$  e  $\bar{f}(x) := \overline{f(x)}$ , e 1 é a função constante:  $1(x) = 1$ .

### Aplicações do cálculo funcional:

**O operador de evolução temporal,  $U_t$ :** Dado um operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , definimos

$$U_t := \exp(-it\hat{H}/\hbar)$$

no sentido do cálculo funcional. Ele é unitário<sup>23</sup> para todo  $t$ , e a família  $t \mapsto U_t$  satisfaz a propriedade

$$U_t U_s = U_{t+s}, \quad U_0 = \mathbf{1}. \quad (75)$$

Mais importantemente, ela satisfaz a EDO

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_t = \hat{H} U_t. \quad (76)$$

Em outras palavras: Se  $\phi$  é um vetor no domínio do Hamiltoniano, então  $\psi_t := U_t \phi$  satisfaz a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi_t = \hat{H} \psi_t, \quad (77)$$

com condição inicial  $\psi_0 = \phi$ .

**Os projetores espectrais.** Como segundo exemplo, aplicamos o cálculo funcional à função característica  $c_I$ : Para um intervalo  $I \subset \mathbb{R}$  seja (veja rodapé 2)

$$c_I(x) := \begin{cases} 1 & \text{se } x \in I, \\ 0 & \text{se } x \notin I. \end{cases}$$

Como esta função satisfaz  $c_I \cdot c_I = c_I = \bar{c}_I$ , a Eq. (74) implica que para um dado operador auto-adjunto  $\hat{A}$  vale

$$c_I(\hat{A}) c_I(\hat{A}) = c_I(\hat{A}) = c_I(\hat{A})^*. \quad (78)$$

<sup>23</sup>Demonstração: A Eq. (75) implica que  $(U_t)^{-1} = U_{-t} \equiv e^{it\hat{H}/\hbar}$ . Mas isso é  $(U_t)^*$ !

Isto significa justamente que o operador  $c_I(\hat{A})$  é um projetor ortogonal.<sup>24</sup> Ele é chamado o *projetor espectral* do operador  $\hat{A}$  para o intervalo  $I$ . Se  $\{\varphi_{\nu,i}, \chi_{k,j}\}$  é uma BON generalizada de auto-vetores (generalizados) de  $\hat{A}$ , temos explicitamente

$$c_I(\hat{A})\psi = \sum_{\nu:a_\nu \in I} \sum_{i=1}^{d_\nu} (\varphi_{\nu,i}, \psi) \varphi_{\nu,i} + \int_{k:a(k) \in I} \sum_{j=1}^{d(k)} (\chi_{k,j}, \psi) \chi_{k,j} d^n k.$$

Pela Eq. (73) temos

$$\|c_I(\hat{A})\psi\|^2 \equiv (\psi, c_I(\hat{A})\psi) = \sum_{\nu:a_\nu \in I} \sum_i |\langle \varphi_{\nu,i}, \psi \rangle|^2 + \int_{k:a(k) \in I} \sum_{j=1}^{d(k)} |\langle \chi_{k,j}, \psi \rangle|^2 d^n k. \quad (79)$$

## 2.2 Princípios da MQ.

1. A cada sistema corresponde um espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Os estados puros correspondem, bijectivamente, aos raios  $\mathbb{C}\psi$ ,  $\psi \in \mathcal{H}$ .
2. A cada observável  $A$  corresponde um operador  $\hat{A}$  auto-adjunto em  $\mathcal{H}$  e vice versa.<sup>25</sup> Se  $f$  é uma função com valores reais, então o operador  $f(\hat{A})$  corresponde ao observável  $f(A)$ .
3. O valor esperado de um observável, se o sistema for preparado no estado correspondente a  $\psi \in \mathcal{H}$ , é dado por

$$\langle A \rangle_\psi = (\psi, \hat{A}\psi) \|\psi\|^{-2}.$$

Devido à Eq. (23), uma formulação equivalente é:

- 3'. Seja  $P_\psi(A \in I)$  a probabilidade que a medição de um observável  $A$  resulta em algum valor no intervalo  $I \subset \mathbb{R}$ , se o sistema for preparado no estado correspondente a  $\psi \in \mathcal{H}$ .<sup>26</sup> Esta probabilidade é dada por

$$P_\psi(A \in I) = (\psi, c_I(\hat{A})\psi) \|\psi\|^{-2}. \quad (80)$$

4. (“Postulado de projeção”). Se a medição (ideal) de  $A$  no estado  $\psi$  resultou num valor no intervalo  $I \subset \mathbb{R}$ , então logo depois da medição o estado corresponde a  $c_I(\hat{A})\psi$ .
5. (Dinâmica sem interações com aparelhos macroscópicos). Para o sistema existe um operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  (correspondente ao observável energia), tal que o estado  $\psi_t$  do sistema no tempo  $t$  é fixado pelo estado inicial  $\psi_0$  por  $\psi_t = \exp(-it\hat{H}/\hbar)\psi_0$ . Equivalentemente, ele é fixado pela equação de Schrödinger (77).

**Observações.** *i)* A especificação “bijectivamente” em 1. e 2. foi feita por von Neumann, e foi desprezada depois para admitir setores de superseleção.  
*ii)* Postulado 3' implica que os possíveis valores encontrados na medida de um observável são exatamente o espectro do operador correspondente.

<sup>24</sup>Um *projetor* é um operador  $P$  com  $P^2 = P$ . ( $P^2 := P \circ P$ .) Um projetor *orthogonal* é um projetor hermitiano.

<sup>25</sup>Nos vamos frequentemente identificar estados com vetores, e observáveis com operadores.

<sup>26</sup>Observe que esta probabilidade coincide como o valor esperado da observável  $c_I(A)$ , ver Eq. (23).



iii) Se o espectro do operador  $\hat{A}$  for puramente discreto,  $\{a_1, a_2, \dots\}$ , a probabilidade de encontrar um valor no intervalo  $I$  num estado  $\psi$  *normalizado* é dada por

$$P_\psi(A \in I) = (\psi, c_I(\hat{A})\psi) = \sum_{\nu: a_\nu \in I} \sum_{i=1}^{d_\nu} |(\varphi_{\nu,i}, \psi)|^2. \quad (81)$$

(A primeira equação é (80), e na segunda equação usamos a Eq. (79).) Em particular, a probabilidade de encontrar o valor  $a_\nu$  é  $\sum_{i=1}^{d_\nu} |(\varphi_{\nu,i}, \psi)|^2$ .

iv) Se  $A$  e  $B$  são observáveis compatíveis, a probabilidade *conjunta* de encontrar um valor de  $A$  no intervalo  $I$  e um valor de  $B$  no intervalo  $J$  é dada por

$$P_\psi(A \in I \wedge B \in J) = (\psi, c_I(\hat{A})c_J(\hat{B})\psi) \|\psi\|^{-2}. \quad (82)$$

Isso pode ser entendido como consequência dos postulados 3' e 4: Nós medimos primeiro o observável  $A$  no estado  $\psi$ . Supomos que nos encontramos um valor no intervalo  $I$ . A probabilidade correspondente é dada pela Eq. (80). Logo depois, o sistema está no estado  $c_I(\hat{A})\psi$ , e a probabilidade de encontrar agora um valor do observável  $B$  no intervalo  $J$  é dada por

$$(c_I(\hat{A})\psi, c_J(\hat{B})c_I(\hat{A})\psi) \|c_I(\hat{A})\psi\|^{-2}.$$

A probabilidade conjunta de encontrar um valor de  $A$  no intervalo  $I$  e um valor de  $B$  no intervalo  $J$  é o produto dessas duas probabilidades, ou seja,

$$(\psi, c_I(\hat{A})\psi) \|\psi\|^{-2} (c_I(\hat{A})\psi, c_J(\hat{B})c_I(\hat{A})\psi) \|c_I(\hat{A})\psi\|^{-2}.$$

Usando as propriedades (78) do projetor espectral, e o fato que  $c_I(\hat{A})$  comuta com  $c_J(\hat{B})$ , verifica-se que a expressão acima coincide com Eq. (82).

Se os espectros dos operadores  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$  forem puramente discretos,  $\{a_1, a_2, \dots\}$  e  $\{b_1, b_2, \dots\}$ , a probabilidade (82) num estado  $\psi$  *normalizado* é dada por

$$P_\psi(A \in I \wedge B \in J) = \sum_{\nu: a_\nu \in I, b_\nu \in J} \sum_{i=1}^{d_\nu} |(\varphi_{\nu,i}, \psi)|^2. \quad (83)$$

v) *Propriedades* são observáveis com apenas dois valores, 0 e 1. A eles correspondem projetores ortogonais, i.e. operadores auto-adjuntos  $\hat{P}$  satisfazendo  $\hat{P}^2 = \hat{P}$ .

**Problema de representação.** Dado o sistema: Qual é o espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ ? Dado um observável: Qual é o operador  $\hat{A}$  correspondente?

Para um sistema num dado estado e um dado observável, essa descrição matemática não é única. Vamos considerar o sistema de uma partícula no  $\mathbb{R}^D$  com massa  $m$ : As observáveis interessantes são  $X_j :=$  componente  $j$  da posição,  $P_j :=$  componente  $j$  do momento, e  $H := \mathbf{P} \cdot \mathbf{P}/2m^2 + V(\mathbf{X}) =$  energia (ou Hamiltoniano). Para esse sistema, uma possível realização é a *representação de Schrödinger*<sup>27</sup>:  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^D, d^D \mathbf{x})$ ,

$$(\hat{X}_j \psi)(\mathbf{x}) \doteq x_j \psi(\mathbf{x}) \quad (\text{operador de multiplicação}), \quad (84)$$

$$\hat{P}_j \psi \doteq \frac{\hbar}{i} \partial_j \psi, \quad (85)$$

$$\hat{H} \doteq \frac{\hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{P}}}{2m^2} + V(\hat{\mathbf{X}}) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m^2} \Delta + V(\hat{\mathbf{X}}), \quad \text{ou seja}, \quad (86)$$

$$(\hat{H} \psi)(\mathbf{x}) \doteq -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta \psi)(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}), \quad (87)$$

<sup>27</sup> Chamada de “ $\{\mathbf{r}\}$  representation” em [2, II.E.1]

onde  $\Delta$  é o operador de Laplace. (Tudo isso segue da interpretação de Born!)

A representação é única apenas módulo equivalência unitária: Seja  $U : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}'$  uma aplicação (“transformação”) unitária. Para um vetor  $\psi \in \mathcal{H}$  e um operador  $\hat{A}$  em  $\mathcal{H}$  definimos

$$\psi' \doteq U\psi, \quad \hat{A}' \doteq U\hat{A}U^{-1}.$$

Pela unitariedade de  $U$  vale

$$\langle A \rangle_\psi = \frac{(\psi, \hat{A}\psi)}{\|\psi\|^2} = \frac{(\psi', \hat{A}'\psi')}{\|\psi'\|^2}.$$

Daí, o vetor  $\psi' \doteq U\psi$  e operador  $\hat{A}' \doteq U\hat{A}U^{-1}$  representam o mesmo estado e observável como  $\psi$  e  $\hat{A}$ .

Um exemplo é a transformação de Fourier  $U : L^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{x}) \rightarrow L^2(\mathbb{R}^3, d^3\mathbf{k})$ : Ela transforma a representação de Schrödinger para a “representação momento”<sup>28</sup>, onde o momento age como operador de multiplicação. Em detalhes: Mostra-se facilmente, que

$$(U\hat{P}_jU^{-1}\psi')(\mathbf{k}) = \hbar k_j \psi'(\mathbf{k})$$

onde  $\hat{P}_j$  é dado por (85).

Outro exemplo é a “representação energia”: Seja  $\{\varphi_n, n \in \mathbb{N}_0\}$  uma BON de auto-vetores do Hamiltoniano  $\hat{H}$ ,  $\hat{H}\varphi_n = E_n \cdot \varphi_n$ . Definimos uma transformação unitária  $U : L^2(\mathbb{R}^D) \rightarrow l^2$  por

$$\psi = \sum_{n \in \mathbb{N}_0} c_n \varphi_n \mapsto U\psi := (c_0, c_1, c_2, \dots).$$

O operador transformado  $\hat{H}' \doteq U\hat{H}U^{-1}$  age como “matriz diagonal”, a saber [2, II.C.3]

$$\hat{H}'(c_0, c_1 \dots) = (E_0 c_0, E_1 c_1, \dots).$$

### 2.3 Sistemas de 2 níveis; Spin 1/2.

### 2.4 Forças centrais; Momento angular.

### 2.5 Atomo de hidrogênio.

## Referências

- [1] A. Bohm and M Gadella, *Dirac kets, Gamow vectors and Gel'fand triplets*, Lecture notes in Physics, vol. 348, Springer, 1969.
- [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum mechanics*, vol. 1, J. Wiley, 1977.
- [3] S. Gasierowicz, *Quantum physics*, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley, 2003.
- [4] D. J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, Prentice Hall, 1995.
- [5] J. Mund, *Espaços de Hilbert, espectro, EDP's*, UFJF, 2021, Notas de aula.
- [6] M. Reed and B. Simon, *Methods of modern mathematical physics I, II*, Academic Press, New York, 1975/1980.
- [7] \_\_\_\_\_, *Methods of modern mathematical physics III*, Academic Press, New York, 1980.
- [8] W. Rudin, *Real and complex analysis*, 3<sup>rd</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1987.

<sup>28</sup>Chamada de “ $\{|\mathbf{p}\rangle\}$  representation” em [2, II.E.1]