

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 [6].

Conteúdo

1	Mecânica Ondulatória	2
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
2	Mecânica Quântica	14
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.	27

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 ν 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 ν 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 ν_{ij} e ν_{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 ν_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 ω 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 φ em $L^2(\mathbb{R}^D)$.¹ 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 λ é o comprimento de onda e \mathbf{n} é a direção da propagação. \mathbf{k} é o vetor de onda. A frequência angular ω 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.

¹Isto é, φ 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 ω 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 ω 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 δ 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 δ 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

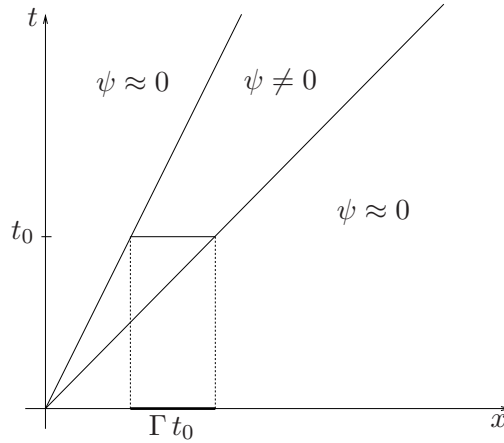


Figura 1: O cone gerado pelas linhas $(t, \mathbf{v}t)$, $\mathbf{v} \in \Gamma$, no qual $t \mapsto \psi(t, \mathbf{v}t)$ não cai rapidamente.

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, Δ 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 ∂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. Para grandes N , esta sequência de frequências relativas se estabiliza no valor da 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 possíveis valores. O conjunto de possíveis valores de uma variável estocástica pode ser discreto (“variável estocástica discreta”) ou contínuo (“variável estocástica contínua”). Vamos primeiro considerar o caso de uma variável estocástica *discreta* X , que possui um conjunto de possíveis valores $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots\}$ com probabilidades respectivas p_i , i.e., a probabilidade de encontrar o valor λ_i é p_i . Operacionalmente, essas probabilidades são as frequências relativas dos valores, encontradas num *ensemble* de sistemas identicamente preparada: Denotando por N a cardinalidade do ensemble (número de experiências) e por N_i o número de vezes da ocorrência do resultado λ_i nas N experiências, as frequências relativas N_i/N se aproximam, num certo sentido², ao valor de p_i : $p_i \approx N_i/N$.

²Para $N \rightarrow \infty$, o número N_i/N não converge para p_i no sentido da análise, mas apenas “em probabilidade” (lei dos grandes números).

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

$$P(X \in I) = \sum_{i:\lambda_i \in I} p_i. \quad (19)$$

(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

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1,2,\dots} \lambda_i p_i. \quad (20)$$

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

$$P(f(X) \in J) \stackrel{\text{Def}}{=} P(X \in f^{-1}(J)). \quad (21)$$

O valor esperado de $f(X)$ é conseqüentemente 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 característica³ do intervalo I :

$$P(X \in I) = \langle c_I(X) \rangle. \quad (22)$$

(Demonstração: Exercício!) Observa-se que, dado a variável X , a aplicação $f \mapsto \langle f(X) \rangle$ é linear:⁴

$$\langle (f + g)(X) \rangle = \sum_i (f(\lambda_i) + g(\lambda_i)) p_i = \langle f(X) \rangle + \langle g(X) \rangle, \quad (23)$$

$$\langle (c \cdot f)(X) \rangle = \sum_i c \cdot f(\lambda_i) p_i = c \langle f(X) \rangle. \quad (24)$$

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* $(\Delta X)^2$:

$$(\Delta X)^2 := \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (25)$$

3

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

⁴Recordamos 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 $(c \cdot f)(x) := c \cdot f(x)$.

(Aqui, temos usado a linearidade (23), (24), e lembrado que $\langle X \rangle$ é um número.) O raiz desse número, ΔX , é o *desvio padrão*.

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

$$P(X \in I \wedge Y \in J) = P(X \in I) \cdot P(Y \in J). \quad (26)$$

Neste caso, verifique-se facilmente

$$\langle XY \rangle = \langle X \rangle \langle Y \rangle. \quad (27)$$

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

$$\frac{\langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle}{\Delta(X)\Delta(Y)} \equiv \frac{\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle}{\Delta(X)\Delta(Y)} \quad (28)$$

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 ± 1 , X e Y são perfeitamente linearmente correlatas.⁵ Se ele é zero, X e Y são chamadas de não-correlatas. (Então, a Eq. (26) afirma que “independentes” implica “não-correlatas”.)

No caso de uma variável estocástica *contínua*, as probabilidades são caracterizadas por uma *densidade de probabilidade*, ϱ . Isto quer dizer, a probabilidade de encontrar um valor de X num intervalo $I \subset \mathbb{R}$ é dada por

$$P(X \in I) = \int_I \varrho(x) dx. \quad (29)$$

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

$$\langle X \rangle = \int_{\mathbb{R}} x \varrho(x) dx. \quad (30)$$

Funções de X são definidas pela Eq. (21). Para o valor esperado de $f(X)$ nos obtemos

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

Vale a linearidade (23), (24) (exercício!). A variação é definida como antes, primeira equação em (25), e pela linearidade também satisfaz a segunda equação em (25).

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 .)

⁵I.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

$$P_t(\mathbf{X} \in G) = \int_G |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^3 \mathbf{x}. \quad (31)$$

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

$$\begin{aligned} P_t(\mathbf{X} \in t\Gamma) &= \int_{t\Gamma} |\psi(t, \mathbf{x})|^2 d^3 \mathbf{x} = |t|^3 \int_{\Gamma} |\psi(t, t\mathbf{v})|^2 d^3 \mathbf{v} \\ &\simeq \int_{\Gamma} \underbrace{\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 |\tilde{\psi}\left(0, \frac{m\mathbf{v}}{\hbar}\right)|^2}_{\varrho_{\text{vel}}(\mathbf{v})} d^3 \mathbf{v} + O(t^{-1}), \end{aligned} \quad (32)$$

onde usamos a Eq. (11). Em outras palavras, a probabilidade $P(\mathbf{v} \in \Gamma)$ de encontrar uma velocidade em Γ 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 ψ 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

$$(f(\hat{\mathbf{X}}) \varphi)(\mathbf{x}) := f(\mathbf{x}) \cdot \varphi(\mathbf{x}). \quad (33)$$

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,

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

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. (33). 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,

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0, \quad (34)$$

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*.⁶ 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

$$\psi_t = e^{-iEt/\hbar} \varphi, \quad (35)$$

onde φ é uma solução da equação de Schrödinger independente de tempo,

$$\hat{H}\varphi = E \cdot \varphi. \quad (36)$$

Isto significa que a função φ é um auto-vetor do operador Hamiltoniano, com auto-valor E . Funções de onda da forma (35) são chamadas de *estados estacionários*.

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

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

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

(Ou seja, no estado φ o observável A possui o valor λ , com probabilidade 1.)

Observe que na Eq. (35) não só φ mas também o estado estacionário ψ_t é um auto-vetor do operador Hamiltoniano, com auto-energia E . Pelo Lemma, ψ_t possui a energia E para todos tempos t , i.e., uma medição do observável H (energia) em qualquer elemento do ensemble descrito por ψ_t e em qualquer tempo t dá o resultado E .

⁶Intrinsecamente, compatibilidade de dois observáveis e definida como seguinte. ...

A equação de Schrödinger independente de tempo (36) possui dois tipos de soluções: φ 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 φ 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 ψ_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 φ 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*

$$\psi_t = \sum_n c_n \varphi_n e^{-itE_n/\hbar}, \quad (37)$$

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 (37).

1.8.2 Estados de espalhamento

Definição 7 Uma solução ψ_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 [8]:

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

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \simeq e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + f(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{x}}) \frac{e^{ikr}}{r} + O(r^{-2}). \quad (38)$$

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- δ ;

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 [6] 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

$$(\psi, \psi) \geq 0 \quad \forall \psi \in \mathcal{H} \quad (39)$$

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

Dado um produto escalar, a *norma* de um vetor ψ é definida por⁷

$$\|\psi\| := \sqrt{(\psi, \psi)}. \quad (41)$$

Observa que a norma de uma soma de vetores satisfaz

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

⁷Em 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,

$$n(\psi + \phi) \leq n(\psi) + n(\phi). \quad (40)$$

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

Se ψ_1 e ψ_2 são ortogonais segue o Teorema de Pitágoras

$$\|\psi_1 + \psi_2\|^2 = \|\psi_1\|^2 + \|\psi_2\|^2 \quad \text{se } (\psi_1, \psi_2) = 0. \quad (42)$$

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 ϕ denotamos por ϕ^\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

$$\psi = \psi_0 + \psi_1, \quad \text{onde } \psi_0 \in \mathbb{C}\phi \text{ e } \psi_1 \in \phi^\perp. \quad (43)$$

A saber,

$$\psi_0 := \frac{(\phi, \psi)}{\|\phi\|^2} \phi \quad (44)$$

e $\psi_1 := \psi - \psi_0$. (Verifique que eles satisfazem (43) e que a decomposição é única!) A aplicação linear $\psi \mapsto \psi_0$ é chamado o projetor em ϕ , em símbolos P_ϕ :

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

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

Para qualquer ψ, ϕ in \mathcal{H} vale a desigualdade de **Cauchy e Schwarz**:⁸

$$|(\phi, \psi)| \leq \|\phi\| \|\psi\|. \quad (46)$$

Comprovante. Se $\phi = 0$, a desigualdade é trivial. Então, seja $\phi \neq 0$. Neste caso, um dado ψ possui a decomposição (43), $\psi = \psi_0 + \psi_1$ 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 (46). □

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,

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

□

⁸Agora podemos mostrar que $\|\cdot\|$ satisfaz a desigualdade do triângulo (40):

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

Noções topológicas. Uma sequência ψ_n converge para ψ 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 ψ_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 [7]:

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) ϕ_F t.q.*

$$F(\psi) = (\phi_F, \psi) \quad \text{para todos } \psi \in \mathcal{H}. \quad (47)$$

2.1.2 Bases ortonormais e BON's generalizadas.

Todo espaço de Hilbert possui uma BON, i.e., uma família φ_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 expansão⁹

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \varphi_i. \quad (48)$$

⁹A eq. (48) significa que a sequência $\sum_{i=1}^N c_i \varphi_i$ converge para ψ se $N \rightarrow \infty$.

Os coeficientes c_i naquela expansão são unicamente determinadas, a saber

$$c_i = (\varphi_i, \psi). \quad (49)$$

Vale mencionar que a norma de ψ satisfaz a identidade de Parseval (generalizada):

$$\|\psi\|^2 = \sum_i |c_i|^2. \quad (50)$$

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 $L^2(\mathbb{R}^D)$. ¹⁰ Consideramos a família de funções (ondas planas) $e_{\mathbf{k}}$, $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^D$, definidas por

$$e_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \doteq (2\pi)^{-D/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}. \quad (51)$$

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”¹¹

$$(e_{\mathbf{k}}, \psi) := \int \overline{e_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})} \psi(\mathbf{x}) d^D \mathbf{x} = (2\pi)^{-D/2} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \psi(\mathbf{x}) d^D \mathbf{x} \equiv \tilde{\psi}(\mathbf{k}). \quad (52)$$

O Teorema de Fourier, Eq. (3), pode ser escrito na forma¹²

$$\psi = \int \tilde{\psi}(\mathbf{k}) e_{\mathbf{k}} d^D \mathbf{k}. \quad (53)$$

As equações (52) e (53) são completamente análogas às Eqs. (49) e (48), 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 como¹³

$$\psi = \int \psi(\mathbf{a}) \delta_{\mathbf{a}} d^D \mathbf{a}. \quad (54)$$

¹⁰Literatura: [2, Cap. II.A.3]

¹¹Mais 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 $(e_{\mathbf{k}}, \psi)$.

¹²A 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).

¹³De 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. ¹⁴ 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 aplicação¹⁵

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

Então temos as inclusões

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

(“Tripla de Gelfand” ou “*rigged Hilbert space*” [1, 5]). 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*.¹⁶

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

$$\psi = \int_{\Omega} (\chi_k, \psi) \chi_k d^n k. \quad (55)$$

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

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

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 (48) pode ser escrita

$$\sum_{i=1}^{\infty} P_{\varphi_i} = \mathbf{1}, \quad (57)$$

¹⁴Literatura: [2, Cap. II.C.2]

¹⁵A topologia em \mathcal{D} deve ser tal que esta aplicação seja contínua.

¹⁶Neste contexto, os vetores em \mathcal{D} são chamados de *ket's*, e consequentemente (χ, ϕ) 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_ϕ é o projetor definido na Eq. (45). 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_χ :

$$P_\chi \phi := (\chi, \phi)\chi. \quad (58)$$

Se $\{\chi_k, k \in \Omega\}$ é uma BON contínua sobre \mathcal{D} , a equação (55) pode ser agora escrita como

$$\int_{\Omega} d^n k P_{\chi_k} = \mathbf{1}. \quad (59)$$

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

$$\sum_i \overline{\varphi_i(\mathbf{x})} \varphi_i(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (60)$$

$$\int_{\Omega} d^n k \overline{\chi_k(\mathbf{x})} \chi_k(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (61)$$

no caso de uma BON ou BON contínua, respetivamente.

Notação de Dirac. ¹⁷ 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*.¹⁸ 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 (χ, ϕ)) 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_ϕ (45) pode ser escrito como $P_\phi = \|\phi\|^{-2} |\phi\rangle\langle\phi|$ ou, se ϕ é normalizado:

$$P_\phi = |\phi\rangle\langle\phi|, \quad \text{se } \|\phi\| = 1, \quad (62)$$

e similarmente a aplicação P_χ da Eq. (58). Com isso, as relações de completeza (57) e (59) 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

$$(A^*\psi, \phi) = (\psi, A\phi). \quad (63)$$

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

¹⁷Literatura: [2, Cap. II.B].

¹⁸Notação 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 ψ 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 χ depende obviamente linearmente de ψ , 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

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

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 λ , chamamos λ 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 λ se para todo $\psi \in \mathcal{D} \cap D(A^*)$ com $A\psi \in \mathcal{D}$ vale

$$(\chi, (A^* - \bar{\lambda} \mathbf{1})\psi) = 0. \quad (65)$$

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

$$(A - \lambda \mathbf{1})\chi = 0. \quad (66)$$

No caso geral, $\chi \in \mathcal{D}'$, escrevemos a mesma equação simbolicamente, o sentido dela sendo justamente (65).

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 $\mathcal{D} := C_0(\mathbb{R})$,¹⁹ 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. (51), 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 $\mathcal{D} := C_0^\infty(\mathbb{R}^D)$,²⁰ pois para todo $\phi \in \mathcal{D}$ e $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^D$ vale $\hat{P}_j^* \phi = \hat{P}_j \phi$ 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.²¹

Teorema 15 (Teorema espectral) *Todo operador auto-adjunto \hat{A} possui uma BON generalizada de auto-vetores generalizados. Mais precisamente,²² 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 Ω 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} ,

$$\hat{A} \varphi_{\nu,i} = a_\nu \cdot \varphi_{\nu,i}, \quad e \quad (67)$$

$$\hat{A} \chi_{k,j} = a(k) \cdot \chi_{k,j} \quad (68)$$

no sentido da Eq. (66). Ademais, a família é uma BON generalizada, i.e., para todo $\psi \in \mathcal{D}$ vale no sentido da Eq. (55):

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

O número d_ν (ou $d(k)$) é a multiplicidade do auto-valor a_ν (ou auto-valor generalizado $a(k)$, respectivamente). O conjunto dos auto-valores a_ν 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

¹⁹Denotamos por $C_0(\mathbb{R})$ as funções contínuas com suporte finito.

²⁰Denotamos por $C_0^\infty(\mathbb{R}^D)$ as funções suaves (infinitamente deriváveis) com suporte finito.

²¹A saber, para operadores com espectro singular contínuo [7] o enunciado do Teorema é um pouco diferente.

²²A seguinte formulação vale apenas para operadores sem espectro singular contínuo.

de dos dois é o *espectro* de \hat{A} .²³ 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 (56) 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. (65). 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

$$A\phi = \sum_{\nu,i} a_{\nu} (\varphi_{\nu,i}, \phi) \varphi_{\nu,i} + \int_{\Omega} d^n k a(k) \sum_j (\chi_{k,j}, \phi) \chi_{k,j} \quad (69)$$

no sentido da Eq. (65). Usando a notação de Dirac, isso pode ser escrito

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

A Eq. (69) significa realmente que para $\psi \in \mathcal{D}$ e $\phi \in \mathcal{D} \cap D(\hat{A})$ vale

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

(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 [9]. 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

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

²³Em 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. (55). Observamos que vale

$$(\psi, f(\hat{A})\psi) = \sum_{\nu,i} f(a_\nu)|(\varphi_{\nu,i}, \psi)|^2 + \int_{\Omega} \sum_j f(a(k))|(\chi_{k,j}, \psi)|^2 d^n k \quad (72)$$

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

$$(f \cdot g)(\hat{A}) = f(\hat{A})g(\hat{A}), \quad \bar{f}(\hat{A}) = (f(\hat{A}))^*, \quad 1(\hat{A}) = \mathbf{1}, \quad (73)$$

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 unitário²⁴ para todo t , e a família $t \mapsto U_t$ satisfaz a propriedade

$$U_t U_s = U_{t+s}, \quad U_0 = \mathbf{1}. \quad (74)$$

Mais importante, ela satisfaz a EDO

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_t = \hat{H} U_t. \quad (75)$$

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

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

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 3)

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

Como esta função satisfaz $c_I \cdot c_I = c_I = \bar{c}_I$, a Eq. (73) implica que para um dado operador auto-adjunto \hat{A} vale

$$c_I(\hat{A}) c_I(\hat{A}) = c_I(\hat{A}) = c_I(\hat{A})^*. \quad (77)$$

²⁴Demonstração: A Eq. (74) 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.²⁵ 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. (72) temos

$$\|c_I(\hat{A})\psi\|^2 \equiv (\psi, c_I(\hat{A})\psi) = \sum_{\nu:a_\nu \in I} \sum_i |\langle \varphi_{\nu,i}, \psi \rangle|^2 + \int_{k:a(k) \in I} \sum_{j=1}^{d(k)} |\langle \chi_{k,j}, \psi \rangle|^2 d^n k. \quad (78)$$

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.²⁶ 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. (22), 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 $\psi \in \mathcal{H}$.²⁷ Esta probabilidade é dada por

$$P_\psi(A \in I) = (\psi, c_I(\hat{A})\psi) \|\psi\|^{-2}. \quad (79)$$

4. (“Postulado de projeção”). Se a medição (ideal) de A no estado ψ 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 ψ_t do sistema no tempo t é fixado pelo estado inicial ψ_0 por $\psi_t = \exp(-it\hat{H}/\hbar)\psi_0$. Equivalentemente, ele é fixado pela equação de Schrödinger (76).

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.

²⁵Um *projetor* é um operador P com $P^2 = P$. ($P^2 := P \circ P$.) Um projetor *orthogonal* é um projetor hermitiano.

²⁶Nos vamos frequentemente identificar estados com vetores, e observáveis com operadores.

²⁷Observe que esta probabilidade coincide como o valor esperado da observável $c_I(A)$, ver Eq. (22).

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 ψ *normalizado* é dada por

$$P_\psi(A \in I) = (\psi, c_I(\hat{A})\psi) = \sum_{\nu: a_\nu \in I} \sum_{i=1}^{d_\nu} |(\varphi_{\nu,i}, \psi)|^2. \quad (80)$$

(A primeira equação é (79), e na segunda equação usamos a Eq. (78).) Em particular, a probabilidade de encontrar o valor a_ν 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

$$P_\psi(A \in I \wedge B \in J) = (\psi, c_I(\hat{A})c_J(\hat{B})\psi) \|\psi\|^{-2}. \quad (81)$$

Isso pode ser entendido como consequência dos postulados 3' e 4: Nós medimos primeiro o observável A no estado ψ . Supomos que nos encontramos um valor no intervalo I . A probabilidade correspondente é dada pela Eq. (79). 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 (77) 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. (81).

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 (81) num estado ψ *normalizado* é dada por

$$P_\psi(A \in I \wedge B \in J) = \sum_{\nu: a_\nu \in I, b_\nu \in J} \sum_{i=1}^{d_\nu} |(\varphi_{\nu,i}, \psi)|^2. \quad (82)$$

v) *Propriedades* são observáveis com apenas dois valores, 0 e 1. Elas são representadas por 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*²⁸: $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^D, d^D \mathbf{x})$,

$$(\hat{X}_j \psi)(\mathbf{x}) \doteq x_j \psi(\mathbf{x}) \quad (\text{operador de multiplicação}), \quad (83)$$

$$\hat{P}_j \psi \doteq \frac{\hbar}{i} \partial_j \psi, \quad (84)$$

$$\hat{H} \doteq \frac{\hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{P}}}{2m^2} + V(\hat{\mathbf{X}}) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m^2} \Delta + V(\hat{\mathbf{X}}), \quad \text{ou seja}, \quad (85)$$

$$(\hat{H} \psi)(\mathbf{x}) \doteq -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta \psi)(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}), \quad (86)$$

²⁸ Chamada de “ $\{\mathbf{r}\}$ representation” em [2, II.E.1]

onde Δ 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 unitaridade 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 ψ 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”²⁹, 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 (84).

Outro exemplo é a “representação energia”: Seja $\{\varphi_n, n \in \mathbb{N}_0\}$ uma BON de autovetores 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.

Momento angular. Sejam $\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$ tres operadores em algum espaço de Hilbert \mathcal{H} com as relações de comutação

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \tag{87}$$

e as relações que provêm de permutação cíclica dos índices x, y, z . Uma tal tripla é chamada de *operador momento angular*. Já conhecemos dois exemplos, o momento angular orbital \mathbf{L} agindo em $L^2(\mathbb{R}^3)$ e o spin \mathbf{S} , agindo num espaço bidimensional. Surpreendentemente, as relações abstratas 87, sem conhecimento de uma concreta representação dos operadores, já fixam os possíveis auto-valores deles e parcialmente, a estrutura dos auto-espacos do operador

$$\mathbf{J}^2 \doteq J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

Para começar, as relações 87 implicam que o operador \mathbf{J}^2 comuta com os três operadores J_x, J_y e J_z :

$$[\mathbf{J}^2, J_k] = 0, \quad k \in \{x, y, z\}.$$

²⁹Chamada de “ $\{\mathbf{p}\}$ representation” em [2, II.E.1]

(Veja [2, Cap. IV B].) Daí, os operadores \mathbf{J}^2 e J_z podem diagonalizados simultaneamente. Vamos determinar primeiro os possíveis auto-valores de \mathbf{J}^2 . Esse auto-valores denotamos por $\lambda\hbar^2$, e o auto-espaço correspondente por \mathcal{H}_λ :

$$\mathcal{H}_\lambda \doteq \{\psi \in \mathcal{H} \mid \mathbf{J}^2\psi = \lambda\hbar^2\psi\}.$$

..., veja [2, Cap. IV C] ...

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*, 3rd ed., John Wiley, 2003.
- [4] D. J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, Prentice Hall, 1995.
- [5] R. de la Madrid, *The role of the rigged Hilbert space in quantum mechanics*, Eur. J. Phys. **26** (2005), 287–312.
- [6] J. Mund, *Espaços de Hilbert, espectro, EDP's*, UFJF, 2021, Notas de aula.
- [7] M. Reed and B. Simon, *Methods of modern mathematical physics I, II*, Academic Press, New York, 1975/1980.
- [8] ———, *Methods of modern mathematical physics III*, Academic Press, New York, 1980.
- [9] W. Rudin, *Real and complex analysis*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1987.