

# Mecânica Quântica II

Jens Mund

Notas de aula *incompletas*, DF-UFJF, Período 2025-1

## Contents

<b>1</b>	<b>Produto tensorial, multi-partículas</b>	<b>2</b>
1.1	Produto tensorial . . . . .	2
1.2	Sistemas de $n$ partículas; partículas idênticas . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Momento angular; Spin</b>	<b>5</b>
2.1	Partículas com spin $\frac{1}{2}$ . . . . .	5
2.2	Revisão: Momento angular . . . . .	7
2.3	Adição de momentos angulares . . . . .	7
2.4	Teorema de Wigner-Eckart . . . . .	10
2.5	Elétron no campo magnético uniforme . . . . .	10
2.5.1	Generalidades . . . . .	11
2.5.2	Efeito Zeeman “normal” . . . . .	12
2.5.3	Fator de Landé e efeito Zeeman anômalo . . . . .	14
2.5.4	Acoplamento $J$ - $J$ . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Teoria de perturbação independente de tempo</b>	<b>17</b>
3.1	O método . . . . .	17
3.2	Método variacional . . . . .	20
3.3	Exemplos: Estrutura fina e hiperfina do átomo de hidrogênio . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Teoria de perturbação dependente de tempo</b>	<b>21</b>
4.1	Série de Dyson . . . . .	22
4.2	Cenário de interação . . . . .	23
4.3	Absorção e emissão induzida . . . . .	25
4.4	Regra de ouro de Fermi . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Teoria de espalhamento</b>	<b>26</b>
5.1	Seção de choque . . . . .	26
5.2	Teoria de espalhamento independente de tempo . . . . .	28
5.2.1	Série de Born. . . . .	30
5.2.2	Método de ondas parciais. . . . .	31
5.3	Teoria de espalhamento dependente de tempo . . . . .	34

<b>A</b>	<b>Noções básicas da MQ</b>	<b>35</b>
A.1	Variáveis estocásticas. . . . .	35
A.2	Espaços de Hilbert . . . . .	37
A.3	Princípios da MQ. . . . .	47
<b>B</b>	<b>Construção do produto tensorial</b>	<b>49</b>

## 1 Produto tensorial, multi-partículas

### 1.1 Produto tensorial

**Definição 1** Sejam  $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$  e  $\mathcal{H}$  espaços de Hilbert. O espaço  $\mathcal{H}$  é o *produto tensorial* dos espaços  $\mathcal{H}_1$  e  $\mathcal{H}_2$ , em símbolos

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2,$$

sse vale o seguinte.

- i) Para todo  $\phi \in \mathcal{H}_1$  e  $\chi \in \mathcal{H}_2$  existe um vetor  $\phi \otimes \chi \in \mathcal{H}$  tal que valem as seguintes relações:

$$\begin{aligned} (c\phi) \otimes \chi &= c(\phi \otimes \chi) & \phi \otimes (c\chi) &= c(\phi \otimes \chi) \\ (\phi_1 + \phi_2) \otimes \chi &= \phi_1 \otimes \chi + \phi_2 \otimes \chi & \phi \otimes (\chi_1 + \chi_2) &= \phi \otimes \chi_1 + \phi \otimes \chi_2 \end{aligned}$$

- ii) O produto escalar para vetores da forma  $\phi \otimes \chi$  é dado por

$$(\phi \otimes \chi, \phi' \otimes \chi') = (\phi, \phi') (\chi, \chi')$$

- iii) Se  $\{\varphi_\nu \mid \nu \in I\}$  é uma BON em  $\mathcal{H}_1$  e  $\{\chi_\mu \mid \mu \in J\}$  é uma BON em  $\mathcal{H}_2$ , então

$$\{\varphi_\nu \otimes \chi_\mu \mid \nu \in I, \mu \in J\}$$

é uma BON em  $\mathcal{H}$ .

#### Observações.

- Essa definição caracteriza o produto tensorial apenas módulo equivalência unitária.
- Um produto tensorial para quaisquer dois espaços de Hilbert é construído no Apêndice B, mostrando a *existência* de tal produto.
- Os vetores em  $\mathcal{H}$  geralmente *não* são da forma  $\phi \otimes \chi$ , mas todo vetor  $\psi \in \mathcal{H}$  é uma combinação linear de tais vetores, a saber

$$\psi = \sum_{\nu, \mu} c_{\nu\mu} \varphi_\nu \otimes \chi_\mu, \quad \text{onde } c_{\nu\mu} = (\varphi_\nu \otimes \chi_\mu, \psi).$$

**Exemplo 1** Dado  $M \subset \mathbb{R}^k$  e  $V$  um espaço vetorial, o espaço  $L^2(M; V)$  é o espaço de funções  $\mathbf{f} : M \rightarrow V$  com  $\|\mathbf{f}\|^2 \doteq \int_M \|\mathbf{f}(x)\|_V^2 d^k x < \infty$ . O produto escalar em  $L^2(M; V)$  é dado por

$$(\mathbf{f}, \mathbf{g}) \doteq \int_M (\mathbf{f}(x), \mathbf{g}(x))_V d^k x. \quad (1)$$

Afirmamos que esse espaço é o produto tensorial de  $L^2(M)$  e  $V$ :

$$L^2(M; V) = L^2(M) \otimes V.$$

Dado  $f \in L^2(M)$  e  $\mathbf{v} \in V$ , definimos um elemento  $f \otimes \mathbf{v} \in L^2(M; V)$  por

$$(f \otimes \mathbf{v})(\mathbf{r}) \doteq f(\mathbf{r}) \mathbf{v}. \quad (2)$$

**Exercício 1** Mostre que as propriedades *i)* e *ii)* da definição são satisfeitas.

Para verificar *iii)*, seja  $\{\chi_\nu\}$  uma BON em  $L^2(M)$  e  $\{\mathbf{e}_k\}$  uma BON em  $V$ , e seja  $\mathbf{f} \in L^2(M; V)$ . O vetor  $\mathbf{f}(\mathbf{r}) \in V$  pode ser expandido como  $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \sum_k f^k(\mathbf{r}) \mathbf{e}_k$ . Agora a função  $f^k : \mathbf{r} \mapsto f^k(\mathbf{r})$  por sua vez possui a expansão  $f^k = \sum_\nu c_\nu^k \chi_\nu$ , então

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \sum_{k,\nu} c_\nu^k \chi_\nu(\mathbf{r}) \mathbf{e}_k \equiv \sum_{k,\nu} c_\nu^k (\chi_\nu \otimes \mathbf{e}_k)(\mathbf{r}).$$

Isso mostra que realmente vale  $\mathbf{f} = \sum_{k,\nu} c_\nu^k \chi_\nu \otimes \mathbf{e}_k$ , como exigido pelo item *iii)*.  $\square$

**Exemplo 2** Dado  $M_1 \subset \mathbb{R}^k$  e  $M_2 \subset \mathbb{R}^l$ , afirmamos que o produto tensorial de  $L^2(M_1)$  e  $L^2(M_2)$  é simplesmente  $L^2(M_1 \times M_2)$ :

$$L^2(M_1 \times M_2) = L^2(M_1) \otimes L^2(M_2).$$

Dado  $f \in L^2(M_1)$  e  $g \in L^2(M_2)$ , define uma função  $f \otimes g$  em  $L^2(M_1 \times M_2)$  por

$$(f \otimes g)(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \doteq f(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_2). \quad (3)$$

A demonstração que as propriedades *i)* até *iii)* da Definição 1 são satisfeitas progride como no Exemplo 1.

Um caso particular é o  $L^2(\mathbb{R}^3)$ : Escrevendo  $\mathbb{R}^3 \setminus \{0\} \cong \mathbb{R}^+ \times S^2$  e  $d^3r = r^2 dr d\Omega$ , onde  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  é a medida na esfera unitária, temos

$$L^2(\mathbb{R}^3, d^3r) \equiv L^2(\mathbb{R}^+, r^2 dr) \otimes L^2(S^2, d\Omega).$$

$\square$

**Operadores em  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$**

$$(A \otimes B)(\psi_1 \otimes \psi_2) \doteq A\psi_1 \otimes B\psi_2.$$

**Exemplo 3** O operador Laplace,  $\Delta$ , em  $L^2(\mathbb{R}^3) \equiv L^2(\mathbb{R}^+) \otimes L^2(S^2)$  pode ser escrito como

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \otimes \mathbf{1} + \frac{1}{r^2} \otimes \Delta_{S^2}, \quad \text{onde} \quad \Delta_{S^2} \doteq \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{(\sin \theta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

e  $r^{\pm 2}$  ó operador multiplicação.  $\square$

Verifique-se facilmente que os operadores  $A \otimes \mathbb{1}$  e  $\mathbb{1} \otimes B$  comutam, então podem ser diagonalizados simultaneamente. De fato: Se  $\{\varphi_{\nu,i}\}$  é uma BON de auto-vetores do operador  $A$  em  $\mathcal{H}_1$  e  $\{\chi_{\mu,j}\}$  é uma BON de auto-vetores do operador  $B$  em  $\mathcal{H}_2$ ,

$$A\varphi_{\nu,i} = a_{\nu} \cdot \varphi_{\nu,i}, \quad B\chi_{\mu,j} = b_{\mu} \cdot \chi_{\mu,j}, \quad (4)$$

então  $\{\varphi_{\nu,i} \otimes \chi_{\mu,j}\}$  é uma BON de auto-vetores simultâneos dos operadores  $A \otimes \mathbb{1}$  e  $\mathbb{1} \otimes B$  em  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ :

$$\begin{aligned} (A \otimes \mathbb{1})(\varphi_{\nu,i} \otimes \chi_{\mu,j}) &= a_{\nu} \cdot \varphi_{\nu,i} \otimes \chi_{\mu,j} \\ (\mathbb{1} \otimes B)(\varphi_{\nu,i} \otimes \chi_{\mu,j}) &= b_{\mu} \cdot \varphi_{\nu,i} \otimes \chi_{\mu,j} \end{aligned}$$

Usando o calculo funcional, achamos  $f(A \otimes \mathbb{1}) = f(A) \otimes \mathbb{1}$ .

Supomos  $\psi \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  é normalizado. Então, pela Eq. (82) em [8], a probabilidade conjunta de encontrar um valor de  $A$  no intervalo  $I$  e um valor de  $B$  em  $J$  é dada por

$$P_{\psi}(A \in I \wedge B \in J) = \sum_{\nu, \mu: a_{\nu} \in I, b_{\mu} \in J} \sum_{i, j} |(\varphi_{\nu,i} \otimes \chi_{\mu,j}, \psi)|^2. \quad (5)$$

**Estados não-correlatos.** Consideramos dois sistemas, descritos pelos espaços de Hilbert  $\mathcal{H}_1$  e  $\mathcal{H}_2$ . Consideramos um observável  $A$  referente ao sistema 1 e um observável  $B$  referente ao sistema 2, e supomos que os estados dos sistemas 1 e 2 sejam descritos pelos vetores  $\psi_1$  e  $\psi_2$ , respetivamente.

A Eq. (5) implica que no estado  $\psi = \psi_1 \otimes \psi_2$ , a probabilidade conjunta de encontrar um valor de  $A$  no intervalo  $I$  e um valor de  $B$  em  $J$  é dada por

$$P_{\psi_1 \otimes \psi_2}(A \in I \wedge B \in J) = P_{\psi_1}(A \in I) \cdot P_{\psi_2}(B \in J). \quad (6)$$

Isso implica que os observáveis  $A$  (referente apenas ao sistema 1) e  $B$  (referente apenas ao sistema 2), em estados da forma  $\psi_1 \otimes \psi_2$ , são estocásticamente *independentes*, ver Eq. (A.7), e daí não-correlatos. Isso *não* vale para estados gerais, que são da forma  $\sum_i \psi_i \otimes \chi_i$ ! Veja [4, D<sub>III</sub>]. (Estes estados gerais mostram correlações do tipo Einstein-Podolski-Rosen.)

Resumindo: O estado  $\psi_1 \otimes \psi_2$  representa a simples justaposição dos sistemas 1 e 2; o sistema 1 sendo no estado  $\psi_1$  e o sistema 2 no estado  $\psi_2$ .

**Dinâmica.** Consideramos dois sistemas com respetivos espaços de estados  $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$  e Hamiltonianos  $H_1, H_2$ . O sistema composto pelos dois (sub-)sistemas é descrito pelo espaço  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ . Se *não tem interação* entre eles, a dinâmica é descrita pelo Hamiltoniano  $H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2$ . Neste caso, se o estado inicial é da forma  $\psi = \psi_1 \otimes \psi_2$ , a evolução temporal será  $\psi_t = \psi_{1,t} \otimes \psi_{2,t}$ . (Em particular, o estado permanece não-correlato.)

**Exercício 2** Mostre que  $\psi_t = \psi_{1,t} \otimes \psi_{2,t}$ .

Se os subsistemas interagem entre se, o Hamiltoniano do sistema composto tem um termo a mais, tipicamente da forma  $V(\mathbf{X} \otimes \mathbb{1}, \mathbb{1} \otimes \mathbf{X})$ , onde  $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  é o potencial descrevendo a interação. Neste caso, mesmo se o estado inicial é não-correlato, i.e. da forma  $\psi = \psi_1 \otimes \psi_2$ , o estado  $\psi_t$  será correlato (para quase todos tempos).

Resumindo: Dois sistemas sem interação entre eles (ou seja, não acoplados) são representados por  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ , com Hamiltoniano  $H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2$ . Um estado  $\psi_1 \otimes \psi_2$  não-correlato inicialmente permanece não-correlato.

## 1.2 Sistemas de $n$ partículas; partículas idênticas

Consideramos duas partículas, preparadas independentemente de tal maneira que a partícula 1 se encontra no estado  $\psi_1$  e a partícula 2 no estado  $\psi_2$ . O sistema composto é descrito pelo estado  $\psi_1 \otimes \psi_2$ . Na representação de Schrödinger, o operador  $f(\mathbf{X}) \otimes g(\mathbf{X})$  age como

$$((f(\mathbf{X}) \otimes g(\mathbf{X}))(\psi_1 \otimes \psi_2))(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \equiv (f(\mathbf{X})\psi_1 \otimes g(\mathbf{X})\psi_2)(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = f(\mathbf{x})g(\mathbf{y}) \cdot (\psi_1 \otimes \psi_2)(\mathbf{x}, \mathbf{y}).$$

Por linearidade, isso implica que em qualquer estado  $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3) \otimes L^2(\mathbb{R}^3) \equiv L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$  no domínio de  $f(\mathbf{X}) \otimes g(\mathbf{X})$  este operador age como

$$((f(\mathbf{X}) \otimes g(\mathbf{X}))\psi)(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = f(\mathbf{x})g(\mathbf{y}) \cdot \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}). \quad (7)$$

Pela Eq. (82) das notas sobre MQI [8] concluímos: Num estado normalizado  $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3)$ , a probabilidade conjunta de encontrar a partícula 1 na região  $G_1$  e a partícula 2 na região  $G_2$  é dada por

$$\begin{aligned} P_\psi(\mathbf{X}_{(1)} \in G_1 \wedge \mathbf{X}_{(2)} \in G_2) &= (\psi, c_{G_1}(\mathbf{X}) \otimes c_{G_2}(\mathbf{X})\psi) = \int \overline{\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y})} c_{G_1}(\mathbf{x}) c_{G_2}(\mathbf{y}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{y} \\ &= \int_{G_1 \times G_2} |\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y})|^2 d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{y}. \end{aligned}$$

Em outras palavras,  $|\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y})|^2$  é a densidade de probabilidade conjunta de encontrar a partícula 1 em  $\mathbf{x}$  e a partícula 2 em  $\mathbf{y}$ .<sup>1</sup>

**Partículas idênticas.**

## 2 Momento angular; Spin

### 2.1 Partículas com spin $\frac{1}{2}$

Da experiência de Stern-Gelach (veja MQI) sabemos que na descrição de um átomo de prata (e também de um elétron) existe um observável “Spin”  $S_z$  que comuta com os 3 componentes  $X_1, X_2, X_3$  do operador multiplicação e os 3 componentes  $P_1, P_2, P_3$  do momento. Os únicos operadores com essas propriedades são os múltiplos da unidade. Mas também sabemos que  $S_z$  tem dois auto-valores  $\pm \frac{\hbar}{2}$  – enquanto que a unidade tem espectro  $\{1\}$ . Isso implica que o espaço de estados do elétron é maior que  $L^2(\mathbb{R}^3)$ , a saber, da forma

$$\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes V = L^2(\mathbb{R}^3; V), \quad (8)$$

---

<sup>1</sup>Isso também segue da Eq. (5), veja discussão depois Eq. (13): Considerando que o conjunto  $\{\delta_{\mathbf{x}} \otimes \delta_{\mathbf{y}}, \mathbf{x}, \mathbf{y} \in \mathbb{R}^3\}$  é uma BON contínua de autovetores (generalizadas) simultâneas dos operadores  $\mathbf{X} \otimes \mathbf{1}$  e  $\mathbf{1} \otimes \mathbf{X}$ , a probabilidade de encontrar a partícula 1 na região  $G_1$  e a partícula 2 na região  $G_2$  é dada por

$$\int_{G_1 \times G_2} d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{y} |(\delta_{\mathbf{x}} \otimes \delta_{\mathbf{y}}, \psi)|^2 = \int_{G_1 \times G_2} |\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y})|^2 d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{y},$$

pois  $(\delta_{\mathbf{x}} \otimes \delta_{\mathbf{y}}, \psi) = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ .

onde  $V$  é um espaço linear da dimensão  $d \geq 2$ . Vamos escolher a descrição sem degenerescência, com  $d = 2$ . Em  $V$ , pegamos uma BON  $\{\chi_+, \chi_-\}$  de auto-vetores de  $S_z$ :

$$S_z \chi_{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} \cdot \chi_{\pm}. \quad (9)$$

Os elementos do espaço  $L^2(\mathbb{R}^3; V)$  são da forma<sup>2</sup>

$$\vec{\psi} = \sum_{\varepsilon \in \{\pm\}} \psi_{\varepsilon} \otimes \chi_{\varepsilon} \quad \text{com } \psi_{\varepsilon} \in L^2(\mathbb{R}^3). \quad (10)$$

Pelo Cap. 1.1, a norma do vetor (10) é

$$\|\vec{\psi}\|^2 = \sum_{\varepsilon \in \{\pm\}} \|\psi_{\varepsilon}\|_{L^2}^2 = \sum_{\varepsilon} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \mathbf{x} |\psi_{\varepsilon}(\mathbf{x})|^2. \quad (11)$$

Temos

$$((X_k \otimes \mathbf{1}) \vec{\psi})(\mathbf{x}) = \sum_{\varepsilon \in \{\pm\}} x_k \psi_{\varepsilon}(\mathbf{x}) \cdot \chi_{\varepsilon}, \quad (\mathbf{1} \otimes S_z) \vec{\psi} = \sum_{\varepsilon \in \{\pm\}} \frac{\varepsilon \hbar}{2} \psi_{\varepsilon} \otimes \chi_{\varepsilon}. \quad (12)$$

Os 4 operadores  $\{X, Y, Z, S_z\}$  fornecem um CCOC em  $\mathcal{H}$ , com uma BON contínua de autovetores (generalizadas) simultâneas dada por  $\{\delta_{\mathbf{x}} \otimes \chi_{\varepsilon}, \mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, \varepsilon \in \{\pm\}\}$ .

**Interpretação.** Pela Eq. (80) em [8], a probabilidade de encontrar o elétron na região  $G$  é dada por

$$P_{\vec{\psi}}(\mathbf{X} \in G) = \int_G d^3 \mathbf{x} \sum_{\varepsilon \in \{\pm\}} |(\delta_{\mathbf{x}} \otimes \chi_{\varepsilon}, \vec{\psi})|^2.$$

Usando a expansão (10) de  $\vec{\psi}$ , temos

$$(\delta_{\mathbf{x}} \otimes \chi_{\varepsilon}, \vec{\psi}) = \sum_{\varepsilon'} (\delta_{\mathbf{x}} \otimes \chi_{\varepsilon}, \psi_{\varepsilon'} \otimes \chi_{\varepsilon'}) = \sum_{\varepsilon'} (\delta_{\mathbf{x}}, \psi_{\varepsilon'}) (\chi_{\varepsilon}, \chi_{\varepsilon'}) = \psi_{\varepsilon}(\mathbf{x}) \quad (13)$$

pois  $(\delta_{\mathbf{x}}, \psi_{\varepsilon'}) = \psi_{\varepsilon'}(\mathbf{x})$  e  $(\chi_{\varepsilon}, \chi_{\varepsilon'}) = \delta_{\varepsilon\varepsilon'}$ . Concluímos que a probabilidade de encontrar o elétron na região  $G$  é dada por

$$P_{\vec{\psi}}(\mathbf{X} \in G) = \int_G d^3 \mathbf{x} \sum_{\varepsilon \in \{\pm\}} |\psi_{\varepsilon}(\mathbf{x})|^2. \quad (14)$$

Similarmente, pela Eq; (5), a probabilidade de encontrar o elétron na região  $G$  e também com um valor de  $\pm \frac{\hbar}{2}$  da componente-3 do spin e dada por

$$P_{\vec{\psi}}(\mathbf{X} \in G \wedge S_z = \pm \frac{\hbar}{2}) = \int_G d^3 \mathbf{x} |\psi_{\pm}(\mathbf{x})|^2.$$

**Exercício 3** Exercise 1 em [4, B<sub>IX</sub>, p. 990]. Observe a notação de [4]:

$$|\mathbf{r}, \pm\rangle := \delta_{\mathbf{r}} \otimes \chi_{\pm}, \quad \langle \mathbf{r}, \pm | \psi \rangle = \psi_{\pm}(\mathbf{r}).$$

<sup>2</sup>Isso pela seguinte razão. Como  $\vec{\psi}(\mathbf{x})$  é um vetor em  $V$ , ele pode ser expandido em termos da BON  $\{\chi_+, \chi_-\}$ :

$$\vec{\psi}(\mathbf{x}) = \sum_{\varepsilon} \psi_{\varepsilon}(\mathbf{x}) \chi_{\varepsilon}.$$

Como (pela Eq. (2))  $\psi_{\varepsilon}(\mathbf{x}) \chi_{\varepsilon} = (\psi_{\varepsilon} \otimes \chi_{\varepsilon})(\mathbf{x})$ , isso mostra a Eq. (10).

## 2.2 Revisão: Momento angular

Uma tripla de operadores  $\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$  é chamada de *operador de momento angular* se para todo  $k, l \in \{x, y, z\}$  vale a relação de comutação

$$[J_k, J_l] = \sum_{m \in \{x, y, z\}} i\hbar \varepsilon_{klm} J_m, \quad (15)$$

onde  $\varepsilon_{klm}$  é o símbolo de Leví-Civita.<sup>3</sup> Exemplos são o momento angular orbital  $\mathbf{L}$  agindo em  $L^2(\mathbb{R}^3)$  e o spin  $\mathbf{S}$  agindo em  $\mathbb{C}^2$ . Se existe um tal operador de momento angular, pode-se construir uma BON

$$\{|k, j, m\rangle, k \in K, j \in I, m \in \{-j, \dots, j\}\} \quad (16)$$

de autovetores simultaneos de  $\mathbf{J}^2 \doteq \sum_l J_l^2$  e  $J_z$ :

$$\mathbf{J}^2 |k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |k, j, m\rangle, \quad J_z |k, j, m\rangle = m\hbar |k, j, m\rangle. \quad (17)$$

Em (16),  $K \subset \mathbb{R}$  e  $I$  são conjuntos de índices, sendo que  $I \subset \frac{1}{2}\mathbb{N}_0 = \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots\}$ . Quais valores de  $j$  aparecem, depende do sistema. A BON (16) é chamada de “BON padrão”. A construção dessa BON usa os operadores de escada  $J_{\pm} \doteq J_x \pm iJ_y$ . Vale

$$J_{\pm} |k, j, m\rangle = c_{j,m}^{\pm} |k, j, m \pm 1\rangle, \quad c_{j,m}^{\pm} \doteq \sqrt{(j(j+1) - m(m \pm 1))} \hbar. \quad (18)$$

Observamos ainda o seguinte

**Lemma 2** *Sejam  $\phi \perp \phi'$  vetores perpendiculares em  $\mathcal{E}_{jm}$ . Então para todo  $n$ , os vetores  $J_{\pm}^n \phi$  e  $J_{\pm}^n \phi'$  também são perpendiculares.*

*Comprovante.* Simples. □

## 2.3 Adição de momentos angulares

Consideramos 2 espaços de Hilbert  $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ , cada um com um operador de momento angular  $\mathbf{J}_{\nu}$ ,  $\nu = 1, 2$ , e uma BON padrão  $\{|k, j, m\rangle_{\nu}, k \in K_{\nu}, j \in I_{\nu}, -j \leq m \leq j\}$ . O sistema composto é descrito pelo espaço  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ . Definimos

$$\mathbf{J}_{(1)} \doteq \mathbf{J}_1 \otimes \mathbf{1}, \quad \mathbf{J}_{(2)} \doteq \mathbf{1} \otimes \mathbf{J}_2$$

e o *momento angular total*

$$\mathbf{J} \doteq \mathbf{J}_{(1)} + \mathbf{J}_{(2)}.$$

<sup>3</sup>Identificando os índices  $\{x, y, z\}$  com  $\{1, 2, 3\}$  (e.g.  $\varepsilon_{xyz} = \varepsilon_{123}$ ), a definição é

$$\varepsilon_{klm} := \begin{cases} 0, & \text{se } \{k, l, m\} \neq \{1, 2, 3\}, \\ 1, & \text{se } (1, 2, 3) \mapsto (k, l, m) \text{ é uma permutação par,} \\ -1, & \text{se } (1, 2, 3) \mapsto (k, l, m) \text{ é uma permutação impar.} \end{cases}$$

Verifique-se diretamente que isso é um operador de momento angular no sentido das relações (15). Ademais, para todo  $k \in \{x, y, z\}$  e  $\nu \in \{1, 2\}$  vale

$$[J_k, \mathbf{J}_{(\nu)}^2] = 0 = [J_z, J_{(\nu)z}]. \quad (19)$$

Por conseguinte temos dois conjuntos de operadores comutantes em  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1$ :

$$(A) \quad \{\mathbf{J}_{(1)}^2, \mathbf{J}_{(2)}^2, J_{(1)z}, J_{(2)z}\} \quad (20)$$

$$(B) \quad \{\mathbf{J}_{(1)}^2, \mathbf{J}_{(2)}^2, \mathbf{J}^2, J_z\}. \quad (21)$$

Os vetores

$$|k_1, j_1, m_1\rangle_1 \otimes |k_2, j_2, m_2\rangle_2 \quad (22)$$

fornecem uma BON de auto-vetores simultâneos para o conjunto (A), com respectivos auto-valores  $\hbar^2 j_1(j_1 + 1)$ ,  $\hbar^2 j_2(j_2 + 1)$ ,  $\hbar m_1$  e  $\hbar m_2$ . Nosso objetivo é a construção de uma BON de autovetores simultâneos

$$|k_1, k_2, j_1, j_2; k, j, m\rangle$$

para o conjunto (B), com respectivos auto-valores  $\hbar^2 j_1(j_1 + 1)$ ,  $\hbar^2 j_2(j_2 + 1)$ ,  $\hbar^2 j(j + 1)$  e  $\hbar m$ . (O índice  $k$  rotula as possíveis degenerescências do autovalor  $j$ . Depois vamos ver que os  $j$  não são degenerados, ou seja, o índice  $k$  assume apenas um valor e pode ser desconsiderado.) Denotamos por  $\mathcal{E}_{\nu; k, j}$  o span em  $\mathcal{H}_\nu$  dos vetores  $\{|k, j, m\rangle_\nu, -j \leq m \leq j\}$  e

$$\mathcal{E}_{k_1, k_2, j_1, j_2} \doteq \mathcal{E}_{1; k_1, j_1} \otimes \mathcal{E}_{2; k_2, j_2}. \quad (23)$$

Esse espaço é invariante sob todos os operadores nos conjuntos (A) e (B). A nossa tarefa se reduz à construção de uma BON de autovetores de (B) em cada um desses espaços.

Vamos construir essa BON, com os índices  $k_1, k_2, j_1, j_2$  fixos. Para fixar ideias, supomos que  $j_1 \geq j_2$ . (No caso geral, precisamos só substituir  $j_1 - j_2$  por  $|j_1 - j_2|$  no final.) No seguinte, vamos suprimir a notação desses índices: Escrevemos  $\mathcal{E} \doteq \mathcal{E}_{k_1, k_2, j_1, j_2}$  e

$$|m_1\rangle|m_2\rangle \doteq |k_1, j_1, m_1\rangle_1 \otimes |k_2, j_2, m_2\rangle_2, \quad |k, j, m\rangle \doteq |k_1, k_2, j_1, j_2; k, j, m\rangle.$$

Denotamos por  $\mathcal{E}_j$  o auto-espaço de  $\mathbf{J}^2$  com autovalor  $\hbar^2 j(j + 1)$ :

$$\mathcal{E}_j \doteq \text{span} \{|k, j, m\rangle, k \in K, -j \leq m \leq j\}$$

onde o conjunto de índices  $K$  ainda é desconhecido (vamos ver que é trivial).

Obviamente, o vetor  $|m_1\rangle|m_2\rangle$  é um autovetor de  $J_z$  com autovalor  $\hbar(m_1 + m_2)$ . Como  $m_\nu \leq j_\nu$ , o auto-valor de  $J_z$  mais alto em  $\mathcal{E}$  é  $m_{\max} = j_1 + j_2$ . Isso também deve ser o valor máximo de  $j$  em  $\mathcal{E}$ :

$$j_{\max} = j_1 + j_2. \quad (24)$$

**Passo (0),  $j = j_{\max}$ :** Definimos  $|1, j_{\max}, j_{\max}\rangle \doteq |j_1\rangle|j_2\rangle$ . Aplicando o operador de escada  $J_- \equiv J_{1-} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes J_{2-}$  e normalizando, obtém-se o auto-vetor com o mesmo  $j = j_{\max}$  e o  $m$  diminuído por 1,  $m = j_{\max} - 1$ :

$$|1, j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle \doteq (c_{j_{\max} j_{\max}}^-)^{-1} J_- |j_{\max}, j_{\max}\rangle, \quad (25)$$

$$\begin{aligned} &= (c_{j_{\max} j_{\max}}^-)^{-1} [J_{1-} |j_1\rangle \otimes |j_2\rangle + |j_1\rangle \otimes J_{2-} |j_2\rangle] \\ &= (c_{j_{\max} j_{\max}}^-)^{-1} [c_{j_1 j_1}^- |j_1 - 1\rangle |j_2\rangle + c_{j_2 j_2}^- |j_1\rangle |j_2 - 1\rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{j_1 + j_2}} [\sqrt{j_1} |j_1 - 1\rangle |j_2\rangle + \sqrt{j_2} |j_1\rangle |j_2 - 1\rangle] \end{aligned} \quad (26)$$

onde  $c_{jm}^-$  são os coeficientes da Eq. (18). (Na formula explicita (26), usamos  $c_{jj}^- = \hbar\sqrt{2j}$ .) Iterando essa operação  $2j_{\max}$  vezes, constroi-se os vetores  $|1, j_{\max}, j_{\max}\rangle, \dots, |1, j_{\max}, -j_{\max}\rangle$ . O Lemma 2, junto com o fato que  $|j_1\rangle|j_2\rangle$  é o único vetor com  $m = j_1 + j_2$ , implicam que o complemento ortogonal do span desses vetores não contém vetores com  $j = j_{\max}$ , ou seja, esse span coincide com  $\mathcal{E}_{j_{\max}}$ . **Daí, podemos suprimir o índice  $k = 1$  e escrever  $|j, m\rangle$  em vez de  $|1, j, m\rangle$ .**

**Passo (1),  $j = j_{\max} - 1$ :** Consideramos o complemento ortogonal de  $\mathcal{E}_{j_{\max}}$ . Neste espaço, o maior valor de  $m$  (e conseqüentemente de  $j$ ) é  $j_{\max} - 1$ . Definimos  $|j_{\max} - 1, j_{\max} - 1\rangle$  como o único (módulo fator) vetor no span dos vetores  $|j_1\rangle|j_2 - 1\rangle$  e  $|j_1 - 1\rangle|j_2\rangle$  contido em  $\mathcal{E}_{j_{\max}}^\perp$ , ou seja,<sup>4</sup> que é ortogonal em  $|j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle$  (dado explicitamente em (26).) Aplicando o operador de escada  $J_-$   $2(j_{\max} - 1)$  vezes e normalizando cada vez, obtém-se os auto-vetores  $|j_{\max} - 1, j_{\max} - 1\rangle, \dots, |j_{\max} - 1, -(j_{\max} - 1)\rangle$ , gerando o espaço  $\mathcal{E}_{j_{\max} - 1}$ .

**Passo (2),  $j = j_{\max} - 2$ :** Definimos  $|j_{\max} - 2, j_{\max} - 2\rangle$  como o único (módulo fator) vetor no span dos vetores  $|j_1\rangle|j_2 - 2\rangle, |j_1 - 1\rangle|j_2 - 1\rangle$  e  $|j_1 - 2\rangle|j_2\rangle$  contido em  $\mathcal{E}_{j_{\max}}^\perp \cap \mathcal{E}_{j_{\max} - 1}^\perp$  (ou seja, perpendicular em  $|j_{\max}, j_{\max} - 2\rangle$  e  $|j_{\max} - 1, j_{\max} - 2\rangle$ , compare rodapé 4). Aplicando o operador de escada  $J_-$  e normalizando, gera-se espaço  $\mathcal{E}_{j_{\max} - 2}$ .

... E aí vai até

**Passo ( $2j_2$ ),  $j = j_{\max} - 2j_2 = j_1 - j_2$ :** Definimos  $|j_1 - j_2, j_1 - j_2\rangle$  como o único (módulo fator) vetor no span dos vetores  $|j_1\rangle|j_2 - j_2\rangle, |j_1 - 1\rangle|j_2 - j_2 + 1\rangle, \dots, |j_1 - 2j_2\rangle|j_2\rangle$  contido em  $\mathcal{E}_{j_{\max}}^\perp \cap \dots \cap \mathcal{E}_{j_1 - j_2 + 1}^\perp$  (ou seja, perpendicular nos vetores  $|j_{\max}, j_1 - j_2\rangle, \dots, |j_1 - j_2 + 1, j_1 - j_2\rangle$ , compare rodapé 4). Aplicando o operador de escada  $J_-$  e normalizando, gera-se espaço  $\mathcal{E}_{j_1 - j_2}$ .

Aqui, a construção termina, porque não tem mais vetores no espaço. Em outras palavras, temos

$$\mathcal{E} = \bigoplus_{j=|j_1 - j_2|}^{j_1 + j_2} \mathcal{E}_j, \quad \text{e } \dim \mathcal{E}_j = 2j + 1.$$

(O limite inferior  $|j_1 - j_2|$  esta correto para os dois casos  $j_1 \leq j_2$  e  $j_2 \leq j_1$ .) Vamos verificar as dimensões: A dimensão de  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$  é  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ . A dimensão do lado direito da equação acima é  $\sum_{j=|j_1 - j_2|}^{j_1 + j_2} (2j + 1)$  que dá, depois um pequeno cálculo, o mesmo valor.

Os elementos da BON  $|j, m\rangle \equiv |j_1, j_2; j, m\rangle$  em  $\mathcal{E}$  (recordamos que  $j_1, j_2$  são fixos!) podem ser expandidos como

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1 = -j_1}^{j_1} \sum_{m_2 = -j_2}^{j_2} \langle m_1, m_2 | j, m \rangle |m_1, m_2\rangle. \quad (27)$$

<sup>4</sup>Como  $|j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle$  é o único vetor em  $\mathcal{E}_{j_{\max}}$  com  $m = j_{\max} - 1$ , temos

$$\text{span} \{|j_1\rangle|j_2 - 1\rangle, |j_1 - 1\rangle|j_2\rangle\} \cap \mathcal{E}_{j_{\max}}^\perp = \text{span} \{|j_1\rangle|j_2 - 1\rangle, |j_1 - 1\rangle|j_2\rangle\} \cap |j_{\max}, j_{\max} - 1\rangle^\perp,$$

que é unidimensional. Daí, o vetor  $|j_{\max} - 1, j_{\max} - 1\rangle$  realmente é único módulo fator.

(Aqui, escrevemos  $|m_1, m_2\rangle$  em vez de  $|m_1\rangle|m_2\rangle$ .) Os coeficientes  $\langle m_1, m_2|j, m\rangle$  são chamados de coeficientes de *Clebsch-Gordon*, e podem ser calculadas conforme a construção descrita acima. Essa construção mostra que  $\langle m_1, m_2|j, m\rangle$  é diferente de zero só se  $m_1 + m_2 = m$  e  $|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2$ .<sup>5</sup> Os coeficientes podem ser escolhidos em  $\mathbb{R}$ . A inversão das Eq.s (27) dá

$$|m_1, m_2\rangle = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \langle j, m|m_1, m_2\rangle |j, m\rangle, \quad m \doteq m_1 + m_2, \quad (28)$$

com  $\langle j, m|m_1, m_2\rangle = \overline{\langle m_1, m_2|j, m\rangle}$ .

## 2.4 Teorema de Wigner-Eckart

Seja  $\mathbf{J}$  um operador de momento angular agindo no espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ .

Um operador  $A$  em  $\mathcal{H}$  é chamado de *operador escalar* se ele comuta com todos os  $J_k$ .

**Lemma 3** *Para um operador escalar  $A$  vale*

$$\langle k', j', m'|A|k, j, m\rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m,m'} a(k, k', j), \quad (29)$$

onde  $a(k, k', j) \in \mathbb{C}$  independe de  $m$ .

Uma tripla de operadores  $\mathbf{V} = (V_x, V_y, V_z)$  é chamado de *operador vetor* se para todo  $k, l \in \{x, y, z\}$  vale a relação de comutação

$$[J_k, V_l] = \sum_{m \in \{x, y, z\}} i\hbar \varepsilon_{klm} V_m. \quad (30)$$

Neste caso, define-se  $V_{\pm} \doteq V_x \pm iV_y$ .

**Teorema 4 (Wigner-Eckart — Caso particular)**

$$\langle k', j', m'|V_{\pm}|k, j, m\rangle = 0 \quad \text{se } m' \neq m \pm 1 \quad (31)$$

$$\langle k', j', m'|V_z|k, j, m\rangle = 0 \quad \text{se } m' \neq m. \quad (32)$$

Ademais,

$$\langle k, j, m'|\mathbf{V}|k, j, m\rangle = \alpha(k, j) \langle k, j, m'|\mathbf{J}|k, j, m\rangle \quad \text{onde} \quad (33)$$

$$\alpha(k, j) = \frac{\langle \mathbf{V} \cdot \mathbf{J} \rangle_{\phi}}{j(j+1)\hbar^2}. \quad (34)$$

Aqui,  $\phi$  é um vetor arbitrário em  $\mathcal{E}_{k,j} \doteq \text{span} \{|k, j, m\rangle, -j \leq m \leq j\}$ .

## 2.5 Elétron no campo magnético uniforme

[4, Vol. 1: D<sub>VII</sub>]

<sup>5</sup>Equivalentemente,  $|j - j_1| \leq j_2 \leq j + j_1$  ou  $|j - j_2| \leq j_1 \leq j + j_2$ . Isso é a chamada “triangle selection rule”.

### 2.5.1 Generalidades

Clássicamente, o Hamiltoniano de uma partícula de massa  $m$  e carga  $q$  nos campos  $\mathbf{E} = -\nabla V - \dot{\mathbf{A}}$  e  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  é

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A}(\mathbf{x}))^2 + qV(\mathbf{x}). \quad (35)$$

(Pois as equações de Hamilton são equivalentes com  $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + q\mathbf{A}$  mais a segunda Lei de Newton com a força de Lorentz,  $m\ddot{\mathbf{x}} = q(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{x}} \times \mathbf{B})$ .) Na descrição quântica do elétron, usaremos o mesmo Hamiltoniano, substituindo os observáveis pelos operadores correspondentes na representação de Schrödinger:  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{P} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ , e  $\mathbf{A}(\mathbf{x}) \rightarrow \mathbf{A}(\mathbf{X})$ ,  $V(\mathbf{x}) \rightarrow V(\mathbf{X})$ , agindo como operadores de multiplicação, por exemplo

$$(V(\mathbf{X})\psi)(\mathbf{x}) \doteq V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}).$$

No caso de  $(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2$ , tem o problema do ordenamento dos operadores  $P_k$  e  $A_k(\mathbf{X})$ . Aqui, adotamos a receita simétrica

$$(\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{X}))^2 \doteq \mathbf{P}^2 + q^2\mathbf{A}^2 - q(\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}). \quad (36)$$

(Essa receita pode ser justificada só pelo sucesso.)

O spin do elétron também interage com o campo magnético, através do potencial  $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ , onde  $\boldsymbol{\mu}$  é o momento de dipolo magnético associado com o spin. Da experiência de Stern-Gerlach sabemos que para spin 1/2, o momento de dipolo magnético é  $\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{m}\mathbf{S}$ , onde  $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$  são os operadores do spin agindo em  $\mathbb{C}^2$ .<sup>6</sup> Resumindo, o Hamiltoniano descrevendo o elétron no campo eletromagnético é

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 + qV - \frac{q}{m}\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \quad (37)$$

entendendo  $\mathbf{A}$ ,  $V$  e  $\mathbf{B}$  como operadores de multiplicação e entendendo a simetria (36). A equação de Schrödinger correspondente é a *Equação de Pauli*.

No seguinte, consideramos um campo magnético *uniforme*,  $\mathbf{B} = B\mathbf{n}$ . O potencial vetor pode ser escolhido como  $\mathbf{A} \doteq \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{X}$ , pois

$$\nabla \times \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{x}) = \frac{1}{2}[(\nabla \cdot \mathbf{x})\mathbf{B} - (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{x}] = \frac{1}{2}[3\mathbf{B} - \mathbf{B}] = \mathbf{B}.$$

Com essa escolha, calcula-se

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{P} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{X}) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot (\mathbf{X} \times \mathbf{P}) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}, \quad (38)$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{P} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{X}) \cdot \mathbf{P} = \frac{1}{2}(\mathbf{X} \times \mathbf{P}) \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}, \quad (39)$$

onde  $\mathbf{L} = \mathbf{X} \times \mathbf{P}$  é o momento angular orbital. (Observe que  $\mathbf{L}$  comuta com  $\mathbf{B}$  pois  $\mathbf{B}$  é constante.) Resumindo, temos

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_s \quad \text{com} \quad (40)$$

$$H_0 = \frac{1}{2m}\mathbf{P}^2 + qV, \quad H_2 = \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2 \quad (41)$$

$$H_1 = -\frac{q}{2m}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}, \quad H_s = -\frac{q}{m}\mathbf{B} \cdot \mathbf{S}. \quad (42)$$

<sup>6</sup>Tomando em consideração..., vale  $\boldsymbol{\mu} = g \frac{q}{2m}\mathbf{S}$ , com  $g = 2,00023 \dots$  o fator giromagnético.

O termo  $H_1$  descreve o acoplamento de um dipolo magnético  $\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2m} \mathbf{L}$  associado com o movimento orbital, com o campo magnético  $\mathbf{B}$ . Como esse dipolo magnético é permanente,  $H_1$  é chamado *termo paramagnético*.

Já o termo  $H_2$  descreve o acoplado do campo  $B$  com um dipolo magnético  $\mu_d \sim B$  induzido pelo próprio campo, contribuindo o termo  $H_2 = -\boldsymbol{\mu}_d \cdot \mathbf{B} \sim B^2$ . Esse termo é chamado *termo diamagnético*. (Detalhes em [4, DVII.1 b].)

**Ordens de grandeza.** Para comparar as ordens de grandeza dos termos, introduzimos o magneton de Bohr  $\mu_B$  e a frequência de Larmor  $\omega_L$ ,

$$\mu_B \doteq \frac{q\hbar}{2m} < 0, \quad \omega_L \doteq \frac{|q|B}{2m} = \frac{|\mu_B|B}{\hbar}.$$

Observe que para o elétron, a carga  $q$  e consequentemente  $\mu_B$  são negativos. Os valores aproximados são

$$\mu_B \approx -10^{-23} \text{ J/T}, \quad \omega_L \approx \frac{10^{11}}{\text{sT}} \cdot B \approx 10^{12} \text{ Hz} \quad \text{para } B \approx 10 \text{ T}.$$

Escolhendo o eixo- $z$  na direção do campo  $\mathbf{B}$ , o termo paramagnético pode ser escrito como  $H_1 = \omega_L L_z$ , e o valor esperado é na ordem

$$\frac{\langle H_1 \rangle}{\hbar} = \frac{\omega_L L_z}{\hbar} \sim \frac{\omega_L}{2\pi} \sim 10^{-12} \text{ Hz} \ll \frac{E_0}{\hbar} \text{ a saber } =??$$

O termo  $\langle H_s \rangle$  está na mesma ordem de grandeza.

Para discutir o termo  $H_2$ , observamos que  $\mathbf{A}^2 = \frac{1}{4} B^2 \|\mathbf{X}_\perp\|^2$ , onde  $\mathbf{X}_\perp$  é a projeção de  $\mathbf{X}$  sobre o plano  $\mathbf{B}^\perp$ . Daí, o valor esperado de  $H_2$  é na ordem

$$\langle H_2 \rangle = \frac{q^2}{8m} B^2 \langle \|\mathbf{X}_\perp\|^2 \rangle \sim \frac{q^2}{8m} B^2 a_0^2,$$

onde temos substituído  $\langle \|\mathbf{X}_\perp\|^2 \rangle$  pelo raio de Bohr  $a_0^2$ . Usando ainda  $E_0 \sim \frac{L^2}{2ma_0^2} \sim \frac{\hbar^2}{2ma_0^2}$  e  $\langle H_2 \rangle \sim \frac{qB\hbar}{2m}$ , temos

$$\langle H_2 \rangle \sim \frac{\langle H_1 \rangle^2}{4E_0} \quad \text{ou} \quad \frac{\langle H_2 \rangle}{\langle H_1 \rangle} \sim \frac{\langle H_1 \rangle}{4E_0} \quad (\ll 1).$$

Como o lado direito é  $\ll 1$ , temos  $\langle H_2 \rangle \ll \langle H_1 \rangle$ .

Resumindo:

$$\langle H_2 \rangle \ll \langle H_1 \rangle \sim \langle H_s \rangle \ll \langle H_0 \rangle.$$

### 2.5.2 Efeito Zeeman “normal”

Literatura: [4, DVII, p. 835]. Consideramos o átomo de H no campo  $B$  homogêneo, desprezando o spin. O campo  $B$  deforma as frequências e as polarizações das linhas atômicas. Para analisar a mudança de frequências consideremos as auto-energias. Já para analisar as polarizações, vamos considerar o valor esperado do momento de dipolo,

$$\mathbf{D} \doteq q\mathbf{X}, \tag{43}$$

numa superposição dos dois estados que participam na linha atômica considerada. Esse valor esperado oscila. Analisaremos a radiação produzida por um dipolo clássico oscilante  $\mathbf{d}(t) \doteq \langle \mathbf{D} \rangle_t$ , e supomos (como [4] faz) que ela tem a mesma característica como a luz emitida *espontaneamente na transição* entre os dois estados. Isso vale aproximadamente, porém, vale enfatizar que a emissão espontânea é outra coisa e deve ser tratada pela EDQ, enquanto que nosso modelo do elétron, fixado pelo Hamiltoniano (37), *não* prevê nenhuma radiação (ou outra perda de energia)!

Desprezando  $H_2$  e o spin, temos  $H = H_0 + H_1$ . Na BON  $\phi_{nlm} = |nlm\rangle$  temos

$$\begin{aligned} H_0 \phi_{nlm} &= E_n \cdot \phi_{nlm} \\ H_1 \phi_{nlm} &\equiv \omega_L L_z \phi_{nlm} = m \hbar \omega_L \cdot \phi_{nlm} \\ H \phi_{nlm} &= (E_n + m \hbar \omega_L) \cdot \phi_{nlm} \end{aligned}$$

(Degenerescência removida!) Consideramos em particular a transição (1s)  $\rightarrow$  (2p), ou seja  $\phi_{100} \rightarrow \phi_{21m}$  (a chamada linha de ressonância).

$$H \phi_{100} = E_1 \cdot \phi_{100}, \quad H \phi_{21m} = (E_2 + m \hbar \omega_L) \cdot \phi_{21m}. \quad (44)$$

A diferença de frequências é  $\Delta\nu = \Omega + m\omega_L$ , onde  $\Omega \doteq (E_2 - E_1)/\hbar$  é a diferença de frequências sem campo  $B$ . (Lembrando que  $E_1 = -E_I \cong -13$  eV, e  $E_2 = \frac{1}{4}E_1$ , temos  $\Omega = \frac{3}{4\hbar}E_I$ .)

Para determinar as polarizações, consideramos o valor esperado do operador do momento de dipolo (43) no estado inicialmente descrito por  $\psi^m \doteq c_1 \phi_{100} + c_2 \phi_{21m}$ . A solução da equação de Schrödinger com essa condição inicial é

$$\psi_t^m = c_1 e^{-it\omega_1} \phi_{100} + c_2 e^{-it\omega_2^m} \phi_{21m}, \quad \omega_1 \doteq E_1/\hbar, \quad \omega_2 \doteq E_2/\hbar, \quad \omega_2^m \doteq \omega_2 + m\omega_L. \quad (45)$$

**Lemma 5** *Vale*

$$\langle 100 | \mathbf{D} | 100 \rangle = 0, \quad \langle 21m' | \mathbf{D} | 21m \rangle = 0 \quad (46)$$

$$\langle 100 | D_{x,y} | n l 0 \rangle = 0, \quad \langle n' l' m' | D_z | n l m \rangle = 0, \quad \text{se } m' \neq m. \quad (47)$$

*Comprovante.* Isso é parcialmente consequência do Teorema de Wigner-Eckart: A Eq. (47) segue da Eq. (31) do Teorema e o fato que  $D_x, D_y$  são combinações lineares de  $D_+, D_-$ . A equação esquerda em (46) segue da Eq. (33) e do fato que  $\langle 100 | \mathbf{L} | 100 \rangle = 0$ . A equação direita em (46) pode ser mostrado usando a noção de *paridade*. O operador paridade  $\Pi$  é definido, na representação de Schrödinger, por

$$(\Pi\psi)(\mathbf{x}) \doteq \psi(-\mathbf{x}).$$

Ele é hermiteano e unitário,  $\Pi^{-1} = \Pi = \Pi^*$ . Chamamos um vetor  $\psi$  de *par/impar* se  $\Pi\psi = \pm\psi$ , e chamamos um operador  $A$  de par/impar se  $\Pi^{-1}A\Pi = \pm A$ . Os esféricos harmônicos  $Y_{lm}$  tem paridade  $\Pi Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}$ , e o mesmo vale para os  $\phi_{nlm}$ . Por outro lado, os componentes do operador multiplicação  $\mathbf{X}$  são impares, eg.  $\Pi^{-1}Z\Pi = -Z$ . Daí,

$$(\phi_{nlm'}, Z\phi_{nlm}) \equiv (-1)^{2l} (\Pi\phi_{nlm'}, Z\Pi\phi_{nlm}) = (\phi_{nlm'}, \Pi^{-1}Z\Pi\phi_{nlm}) = -(\phi_{nlm'}, Z\phi_{nlm}),$$

daí  $(\phi_{nlm'}, Z\phi_{nlm}) = 0$ . Similar para os componentes  $X$  e  $Y$ .  $\square$

Calcula-se também [4, p. 387]

$$\langle 100|X|211\rangle = -\langle 100|X|21, -1\rangle = -\frac{\chi}{\sqrt{6}} \quad (48)$$

$$\langle 100|Y|211\rangle = \langle 100|Y|21, -1\rangle = -i\frac{\chi}{\sqrt{6}} \quad (49)$$

$$\langle 100|Z|210\rangle = \frac{\chi}{\sqrt{3}}, \quad (50)$$

onde  $\chi \doteq (R_{10}, rR_{21}) = \int_0^\infty dr r^3 \overline{R_{10}(r)} R_{21}(r)$ . As Eq.s (46) – (50) implicam

$$\langle \mathbf{D} \rangle_{\psi_t^m} = q \frac{\chi}{\sqrt{3}} \hat{z} \quad (51)$$

$$\langle \mathbf{D} \rangle_{\psi_t^1} = -q \frac{\chi}{\sqrt{6}} (\hat{x} + i\hat{y}) \quad (52)$$

$$\langle \mathbf{D} \rangle_{\psi_t^{-1}} = q \frac{\chi}{\sqrt{6}} (\hat{x} - i\hat{y}) \quad (53)$$

A evolução temporal do valor esperado é

$$\langle \mathbf{D} \rangle_{\psi_t^m} = 2\text{Re} [c e^{-it(\omega_2^m - \omega_1)} \langle 100|\mathbf{D}|21m\rangle], \quad c \doteq \bar{c}_1 c_2.$$

Supondo que  $c_1, c_2 \in \mathbb{R}$ , e escrevendo  $\omega_2^m - \omega_1 = \Omega + m\omega_L$  com  $\Omega \doteq \omega_2 - \omega_1$ , temos

$$\langle \mathbf{D} \rangle_{\psi_t^0} = 2qc \frac{\chi}{\sqrt{3}} \cos(\Omega t) \hat{z} \quad (54)$$

$$\langle \mathbf{D} \rangle_{\psi_t^1} = -2qc \frac{\chi}{\sqrt{6}} [\cos((\Omega + \omega_L)t) \hat{x} + \text{sen}((\Omega + \omega_L)t) \hat{y}] \quad (55)$$

$$\langle \mathbf{D} \rangle_{\psi_t^{-1}} = 2qc \frac{\chi}{\sqrt{6}} [\cos((\Omega - \omega_L)t) \hat{x} - \text{sen}((\Omega - \omega_L)t) \hat{y}] \quad (56)$$

A radiação produzida por um dipolo clássico oscilante  $\mathbf{d}(t) \doteq \langle \mathbf{D} \rangle_{\psi_t^m}$  tem as seguintes propriedades: Para  $m = 0$ , a luz emitida é polarizada linearmente; a intensidade é maximal nas direções perpendiculares a  $\hat{z}$ , e zero na direção  $\hat{z}$ . Para  $m = \pm 1$ , a luz emitida é polarizada elípticamente, em particular: A polarização é circular na direção  $\hat{z}$  e linear nas direções perpendiculares a  $\hat{z}$ .

A linha de ressonância do átomo de hidrogênio é mais complexa devido ao spin do elétron e pósitron (estrutura fina e hiperfina), porém qualitativamente os resultados obtidos aqui coincidem com as observações.

### 2.5.3 Fator de Landé e efeito Zeeman anômalo

Literatura: [4, D<sub>X</sub>.3].

### 2.5.4 Acoplamento $J$ - $J$

Literatura: [4, F<sub>X</sub>]. Consideramos dois momentos angulares  $\mathbf{J}_\nu$  agindo nos espaços de Hilbert respectivos  $\mathcal{H}_\nu$ ,  $\nu = 1, 2$ . Eles adicionam uma interação da forma

$$H_1 \doteq a \mathbf{J}_{(1)} \cdot \mathbf{J}_{(2)}$$

ao Hamiltoniano. (Aqui,  $\mathbf{J}_{(1)} = \mathbf{J}_1 \otimes \mathbf{1}$  e  $\mathbf{J}_{(2)} = \mathbf{1} \otimes \mathbf{J}_1$ .) Clássicamente, a evolução temporal desse acoplamento é dada por

$$\frac{d}{dt}\mathbf{J}_{(1)} = a\mathbf{J} \times \mathbf{J}_{(1)} \quad \text{onde } \mathbf{J} \doteq \mathbf{J}_{(1)} + \mathbf{J}_{(2)}, \quad (57)$$

com  $|\mathbf{J}_{(1)}|, |\mathbf{J}_{(2)}|, \mathbf{J}_{(1)} \cdot \mathbf{J}_{(2)}$  e  $\mathbf{J}$  constantes. Isso é uma precessão do vetor  $\mathbf{J}_{(1)}$  em torno do momento total  $\mathbf{J}$  (que por sua vez é constante) e com velocidade angular  $a|\mathbf{J}|$ .<sup>7</sup> Na MQ, vamos supor que o Hamiltoniano total seja  $H_0 + H_1$ , onde  $H_0$  comuta com os momentos angulares  $\mathbf{J}_{(\nu)}$ . Nesse caso, a evolução temporal do valor esperado é dada por

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{J}_{(1)} \rangle_t = \frac{1}{i\hbar}\langle [\mathbf{J}_{(1)}, H_1] \rangle_t = \frac{a}{i\hbar}\langle [\mathbf{J}_{(1)}, \mathbf{J}_{(1)} \cdot \mathbf{J}_{(2)}] \rangle_t.$$

O componente- $x$  do comutador calcula-se como

$$\begin{aligned} [J_{(1)x}, \mathbf{J}_{(1)} \cdot \mathbf{J}_{(2)}] &= [J_{(1)x}, J_{(1)y}J_{(2)y} + J_{(1)z}J_{(2)z}] = [J_{(1)x}, J_{(1)y}]J_{(2)y} + [J_{(1)x}, J_{(1)z}]J_{(2)z} \\ &= i\hbar(J_{(1)z}J_{(2)y} - J_{(1)y}J_{(2)z}) = i\hbar(\mathbf{J}_{(2)} \times \mathbf{J}_{(1)})_x = i\hbar(\mathbf{J} \times \mathbf{J}_{(1)})_x, \end{aligned}$$

e similar para os outros componentes  $y, z$ . Concluimos que a evolução temporal na MQ é dada pela EDO

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{J}_{(1)} \rangle_t = a\langle \mathbf{J} \times \mathbf{J}_{(1)} \rangle_t. \quad (58)$$

Similarmente, achamos para  $\mathbf{J}_{(2)}$  a EDO  $\frac{d}{dt}\langle \mathbf{J}_{(2)} \rangle_t = -a\langle \mathbf{J} \times \mathbf{J}_{(2)} \rangle_t$ , que implica que o valor esperado do momento angular total  $\mathbf{J}$  é constante. Porém, em geral  $\langle \mathbf{J} \times \mathbf{J}_{(1)} \rangle \neq \langle \mathbf{J} \rangle \times \langle \mathbf{J}_{(1)} \rangle$ , e por isso a evolução temporal quântica (58) em geral não é uma precessão como no caso clássico (57).

Queremos calcular a evolução quântica explicitamente. Para determinar os auto-vetores e  $-$ valores do operador  $H_1$ , observamos que

$$\mathbf{J}_{(1)} \cdot \mathbf{J}_{(2)} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{J}_{(1)}^2 - \mathbf{J}_{(2)}^2). \quad (59)$$

Daí, os vetores  $\{|k, j_1, j_2, j, m\rangle\}$  fornecem uma BON de auto-vetores:

$$H_1 |k, j_1, j_2, j, m\rangle = \frac{a\hbar^2}{2} (j(j+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)) \cdot |k, j_1, j_2, j, m\rangle.$$

<sup>7</sup>Uma rotação em volta do eixo unitário  $\mathbf{n}$  pelo ângulo  $\alpha$ , em símbolos  $R_{\mathbf{n}}(\alpha)$ , age num vetor  $\mathbf{v}$  como

$$R_{\mathbf{n}}(\alpha)\mathbf{v} = \mathbf{v}^{\parallel} + \cos\alpha \mathbf{v}^{\perp} + \text{sen}\alpha \mathbf{n} \times \mathbf{v}^{\perp},$$

onde  $\mathbf{v}^{\perp} := (\mathbf{n} \cdot \mathbf{v})\mathbf{n} - \mathbf{v}^{\parallel}$  e  $\mathbf{v}^{\parallel} := \mathbf{v} - \mathbf{v}^{\perp}$  são os componentes de  $\mathbf{v}$  perpendicular e paralelo com  $\mathbf{n}$  respectivamente. Verificamos que o vetor  $\mathbf{v}_t \doteq R_{\mathbf{n}}(\omega t)\mathbf{v}$  satisfaz a EDO

$$\frac{d}{dt}\mathbf{v}_t = \omega \mathbf{n} \times \mathbf{v}_t.$$

O lado esquerdo é  $\omega(-\text{sen}(\omega t)\mathbf{v}^{\perp} + \cos(\omega t)\mathbf{n} \times \mathbf{v}^{\perp})$ , e o lado direito é  $\omega(\cos(\omega t)\mathbf{n} \times \mathbf{v}^{\perp} + \text{sen}(\omega t)\mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{v}^{\perp}))$ . Usando a identidade (de Grassmann)  $\mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{v}^{\perp}) = -\mathbf{v}^{\perp}$ , a EDO está verificada.

**Exemplo 4** Consideramos dois spins  $1/2$ , i.e.,  $\mathbf{J}_1 = \mathbf{J}_2 = \mathbf{S}$  no espaço  $\mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$ . Aqui,  $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$  são fixos, e nos denotamos os vetores  $|j_1, j_2, j, m\rangle$  simplesmente por  $|j, m\rangle$ . Pela última equação, temos

$$H_1 |j, m\rangle = \frac{a\hbar^2}{2} \left( j(j+1) - \frac{3}{2} \right) \cdot |j, m\rangle.$$

Em particular,

$$H_1 |0, 0\rangle = -\frac{3a\hbar^2}{4} \cdot |0, 0\rangle \quad (\text{Singlet}) \quad (60)$$

$$H_1 |1, m\rangle = \frac{a\hbar^2}{4} \cdot |1, m\rangle \quad (\text{Triplet}) \quad (61)$$

Consideramos o estado inicial

$$\psi_0 \doteq \frac{1}{\sqrt{2}} (|0, 0\rangle + |1, 1\rangle).$$

A evolução temporal dele com Hamiltoniano  $H_1$  é dada por

$$\psi_t = \frac{1}{\sqrt{2}} (e^{-it\omega_0} |0, 0\rangle + e^{-it\omega_1} |1, 1\rangle), \quad \text{onde } \omega_0 \doteq -\frac{3a\hbar}{4}, \omega_1 \doteq \frac{a\hbar}{4}.$$

Queremos calcular o valor esperado, em este estado, do operador  $\mathbf{S}_{(1)}$ . Usando a expansão dos vetores  $|j, m\rangle$  em termos dos  $|\varepsilon\rangle|\varepsilon'\rangle$  do Cap. 2.3, temos [4, p. 1077]:

$$\begin{aligned} S_{(1)z} |1, 1\rangle &= \frac{\hbar}{2} |1, 1\rangle & S_{(1)+} |1, 1\rangle &= 0 \\ S_{(1)z} |0, 0\rangle &= \frac{\hbar}{2} |1, 0\rangle & S_{(1)+} |0, 0\rangle &= -\frac{\hbar}{\sqrt{2}} |1, 1\rangle. \end{aligned}$$

Com isso, calculamos os valores esperados

$$\langle S_{(1)z} \rangle_{\psi_t} = \frac{\hbar}{4} \quad (= \text{const.}) \quad \langle S_{(1)+} \rangle_{\psi_t} = -\frac{\hbar}{2\sqrt{2}} e^{it\Omega}, \quad \text{onde } \Omega \doteq \omega_1 - \omega_0 = a\hbar.$$

Os valores esperados de  $S_{(1)x}$  e  $S_{(1)y}$  são as partes reais e imaginárias, respetivamente, do valor esperado de  $S_{(1)+}$ . Daí,

$$\langle S_{(1)x} \rangle_{\psi_t} = -\frac{\hbar}{2\sqrt{2}} \cos(\Omega t) \quad \langle S_{(1)y} \rangle_{\psi_t} = -\frac{\hbar}{2\sqrt{2}} \text{sen}(\Omega t).$$

Similarmente, para o vetor  $\langle \mathbf{S}_{(2)} \rangle_t$  calcula-se o mesmo componente- $z$ , mas componentes  $x$  e  $y$  opostos. Daí, o spin total  $\mathbf{S} \doteq \mathbf{S}_{(1)} + \mathbf{S}_{(2)}$  tem valor esperado constante,

$$\langle \mathbf{S} \rangle_{\psi_t} = \frac{\hbar}{2} \hat{z}.$$

Reconhecemos que neste caso especial, o vetor  $\langle \mathbf{S}_{(1)} \rangle_t$  faz uma precessão em torno do eixo fixo  $\langle \mathbf{S} \rangle$ , com velocidade angular  $\Omega$  – exatamente como a evolução temporal clássica (57).

Porém, para outros estados iniciais  $\psi_0$ , isso não é o caso: A norma do vetor  $\langle \mathbf{S}_{(1)} \rangle_t$  em geral não é constante, e a ponta dele descreve uma elipse em vez de um círculo em torno do eixo fixo  $\langle \mathbf{S} \rangle$  [4, p. 1081].  $\square$

### 3 Teoria de perturbação independente de tempo

#### 3.1 O método

Consideramos um Hamiltoniano da forma  $H = H_0 + W$ ,  $H_0$  e  $W$  auto-adjuntos, onde nos conhecemos a diagonalização de  $H_0$ , mas não de  $H$ . A tarefa é achar aproximadamente os autovalores e autovetores de  $H$  por um algoritmo iterativo.

O termo  $H_0$  será chamado de “Hamiltoniano livre”, e o termo  $W$  de “perturbação”. Seja  $\{\varphi_{n,i} \mid n \in \mathbb{N}, i = 1, \dots, d_n\}$  uma BON de autovetores<sup>8</sup> do Hamiltoniano livre  $H_0$  com auto-valores respectivos  $E_n^{(0)}$ :

$$H_0 \varphi_{n,i} = E_n^{(0)} \varphi_{n,i}. \quad (62)$$

Para achar os auto-vetores e auto-valores do Hamiltoniano  $H = H_0 + W$ , definimos

$$H(\lambda) \doteq H_0 + \lambda W, \quad \lambda \in [0, 1], \quad (63)$$

e tentamos resolver, para cada  $\lambda \in [0, 1]$ , a equação

$$H(\lambda) \psi(\lambda) = E(\lambda) \psi(\lambda). \quad (64)$$

A hipótese crucial é que  $E(\lambda)$  e  $\psi(\lambda)$  dependem analiticamente de  $\lambda$ , permitindo as expansões

$$E(\lambda) = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots, \quad \psi(\lambda) = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots \quad (65)$$

Substituindo na Eq. (64), os dois lados dessa equação viram

$$\begin{aligned} H(\lambda) \psi(\lambda) &= H_0 \psi^{(0)} + \lambda(H_0 \psi^{(1)} + W \psi^{(0)}) + \dots + \lambda^\nu(H_0 \psi^{(\nu)} + W \psi^{(\nu-1)}) + \dots \\ E(\lambda) \psi(\lambda) &= E^{(0)} \psi^{(0)} + \lambda(E^{(0)} \psi^{(1)} + E^{(1)} \psi^{(0)}) + \dots + \lambda^\nu(E^{(0)} \psi^{(\nu)} + \dots + E^{(\nu)} \psi^{(0)}) + \dots \end{aligned}$$

Comparando termo a termo, resulta na sequência de equações

$$(H_0 - E^{(0)}) \psi^{(0)} = 0 \quad (66)$$

$$(H_0 - E^{(0)}) \psi^{(1)} = -(W - E^{(1)}) \psi^{(0)} \quad (67)$$

$$(H_0 - E^{(0)}) \psi^{(2)} = -(W - E^{(1)}) \psi^{(1)} + E^{(2)} \psi^{(0)}, \quad (68)$$

e em  $\nu$ -ésima ordem

$$(H_0 - E^{(0)}) \psi^{(\nu)} = -(W - E^{(1)}) \psi^{(\nu-1)} + E^{(2)} \psi^{(\nu-2)} + \dots + E^{(\nu)} \psi^{(0)}. \quad (69)$$

Eq. (66) quer dizer que  $\psi^{(0)}$  é um dos auto-vetores de  $H_0$  e  $E^{(0)}$  é a auto-energia correspondente. Supomos que  $\psi^{(0)}$  seja normalizado, e que  $E^{(0)}$  é a  $n$ -ésima auto-energia,  $E^{(0)} = E_n^{(0)}$ . Então  $\psi^{(0)}$  deve ser contido no auto-espaço correspondente,

$$\mathcal{E}_n \doteq \{\psi \in \mathcal{H} \mid H_0 \psi = E_n^{(0)} \psi\} \equiv \text{span}\{\varphi_{n,i} \mid i = 1, \dots, d_n\}.$$

<sup>8</sup>Discutimos o caso discreto de autovetores (e não vetores generalizados), ou seja, o caso de estados ligados, veja a discussão depois do teorema espectral em [8, p. 22(?)].

Denotamos por  $P_n$  a projeção sobre esse espaço. Aplicando essa projeção nos dois lados da Eq. (67) e observando que ele anula o lado esquerdo, resulta em

$$(P_n W P_n - E^{(1)}) \psi^{(0)} = 0. \quad (70)$$

(Aqui também usamos que  $P_n \psi^{(0)} = \psi^{(0)}$ .) Em outras palavras,  $\psi^{(0)}$  não é apenas qualquer auto-vetor de  $H_0$  em  $\mathcal{E}_n$ , mas também é um auto-vetor de  $P_n W P_n$  (a restrição de  $W$  no subespaço  $\mathcal{E}_n$ ), e  $E^{(1)}$  é o auto-valor correspondente. Obviamente,  $E^{(1)} = (\psi^{(0)}, W \psi^{(0)})$ .

Para determinar  $\psi^{(1)}$ , aplicamos a projeção sobre o complemento ortogonal de  $\mathcal{E}_n$ ,

$$P_n^\perp \doteq \mathbf{1} - P_n,$$

na Eq. (67). Isso resulta em

$$(H_0 - E^{(0)}) P_n^\perp \psi^{(1)} = -P_n^\perp W \psi^{(0)}$$

(No lado esquerdo, usamos que  $P_n^\perp$  comuta com  $H_0$ , e no lado direito usamos que  $P_n^\perp \psi^{(0)} = 0$ .) No complemento ortogonal de  $\mathcal{E}_n$  o operador  $H_0 - E^{(0)}$  é invertível; então temos

$$P_n^\perp \psi^{(1)} = -(H_0 - E^{(0)})^{-1} P_n^\perp W \psi^{(0)} \quad (71)$$

$$\equiv - \sum_{n' \neq n} \sum_{i=1}^{d_{n'}} (E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)})^{-1} (\varphi_{n',i}, W \psi^{(0)}) \varphi_{n',i}. \quad (72)$$

O componente de  $\psi^{(1)}$  em  $\mathcal{E}_n$ ,  $P_n \psi^{(1)}$ , fica indeterminado em geral (mas no caso não-degenerado pode ser fixada por convenções, ver abaixo).

Para determinar  $E^{(2)}$ , fazemos o produto escalar dos dois lados da Eq. (68) com  $\psi^{(0)}$ . Observando que o lado esquerdo dá zero e que  $\psi^{(0)}$  é normalizado, isso resultando na equação

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= (\psi^{(0)}, (W - E^{(1)}) \psi^{(1)}) \\ &= (\psi^{(0)}, (W - E^{(1)}) P_n^\perp \psi^{(1)}) + (\psi^{(0)}, (W - E^{(1)}) P_n \psi^{(1)}) \\ &= (\psi^{(0)}, (W - E^{(1)}) P_n^\perp \psi^{(1)}) \stackrel{(a)}{=} (\psi^{(0)}, W P_n^\perp \psi^{(1)}). \end{aligned} \quad (73)$$

Na segunda equação inserimos  $P_n + P_n^\perp = \mathbf{1}$ . O segundo termo na segunda linha se anula por causa da Eq. (70),

$$(\psi^{(0)}, (W - E^{(1)}) P_n \psi^{(1)}) = (P_n (W - E^{(1)}) \psi^{(0)}, \psi^{(1)}) = 0$$

(observando que  $P_n$  e  $W$  são operadores auto-adjuntos). Na última equação, (73) (a), observamos que o termo com  $E^{(1)}$  não contribui devido ao fato  $(\psi^{(0)}, P_n^\perp \psi^{(1)}) \equiv (P_n^\perp \psi^{(0)}, \psi^{(1)}) = 0$ . Substituindo as Eqs. (71) e (72), respetivamente, obtemos

$$E^{(2)} = -(W \psi^{(0)}, (H_0 - E^{(0)})^{-1} P_n^\perp W \psi^{(0)}) \quad (74)$$

$$\equiv - \sum_{n' \neq n} \sum_{i=1}^{d_{n'}} (E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)})^{-1} |(\varphi_{n',i}, W \psi^{(0)})|^2. \quad (75)$$

(Isso é o valor esperado do operador  $-P_n^\perp (H_0 - E^{(0)})^{-1} P_n^\perp$  no estado  $W \psi^{(0)}$ .)

Para determinar  $\psi^{(2)}$ , aplicamos  $P_n^\perp$  na equação (68), dando

$$P_n^\perp \psi^{(2)} = -(H_0 - E^{(0)})^{-1} P_n^\perp (W - E^{(1)}) \psi^{(1)}. \quad (76)$$

Porém,  $P_n^\perp W \psi^{(1)}$  não é determinado porque  $P_n \psi^{(1)}$  não é. Para adiantar, consideramos

**O caso não-degenerado** ( $d_n = 1$ ). No caso não-degenerado, os componentes dos  $\psi^{(\nu)}$  em  $\mathcal{E}_n$ ,  $P_n \psi^{(\nu)} \equiv (\psi^{(0)}, \psi^{(\nu)}) \psi^{(0)}$ , são fixadas pela convenção de normalização. Nos adotamos a seguinte **condição de normalização**

$$(\psi(0), \psi(\lambda)) = 1 \quad \forall \lambda \in [0, 1]. \quad (77)$$

(Pode ser satisfeita: Exercício! *Aviso:* O Cohen-Tannoudji usa a condição de normalização que  $\|\psi(\lambda)\| = 1$ !) Como se verifica facilmente, nossa condição (77) é equivalente a

$$(\psi^{(0)}, \psi^{(\nu)}) = \delta_{0,\nu} \quad \forall \nu \in \mathbb{N}_0, \quad (78)$$

o que implica  $P_n \psi^{(\nu)} = 0$  ou seja,  $P_n^\perp \psi^{(\nu)} = \psi^{(\nu)}$  para  $\nu \geq 1$ .

O vetor  $\psi^{(1)}$  é completamente determinado, a saber, dado pela Eq. (71). Com isso, o lado esquerdo da Eq. (76) é determinado e coincide justamente com  $\psi^{(2)}$ :

$$\psi^{(2)} = -(H_0 - E_n^{(0)})^{-1} P_n^\perp (W - E_n^{(1)}) \psi^{(1)}. \quad (79)$$

Analogamente, aplicando a projeção  $P_n^\perp$  em (69), obtem-se para  $\nu > 2$

$$\psi^{(\nu)} = (H_0 - E_n^{(0)})^{-1} \{ -P_n^\perp (W - E_n^{(1)}) \psi^{(\nu-1)} + E^{(2)} \psi^{(\nu-2)} + \dots + E^{(\nu-1)} \psi^{(1)} \}. \quad (80)$$

Para a energia na  $\nu$ -ésima ordem ( $\nu > 2$ ), fazemos o produto escalar dos dois lados da Eq. (69) com  $\psi^{(0)}$ . Usando a condição (78), obtemos

$$E^{(\nu)} = (\psi^{(0)}, W \psi^{(\nu-1)}). \quad (81)$$

Com isso, a Eq. (64) pode ser resolvida até qualquer ordem  $\nu$ , a saber, determinando consecutivamente  $E^{(1)}$ ,  $\psi^{(1)}$ ,  $E^{(2)}$ ,  $\psi^{(2)}$ , etc., até  $E^{(\nu)}$ ,  $\psi^{(\nu)}$ .

**Exemplo 5 (Oscilador forçado)** Recordamos que o oscilador harmônico pode ser representado por

$$H_0 \doteq \hbar\omega \left( A^* A + \frac{1}{2} \right)$$

onde  $A \doteq \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} X + i \frac{P}{\sqrt{2m\omega\hbar}}$  é o operador “abaixamento”, com relações  $[A, A^*] = 1$ . Vale

$$A^* \varphi_n = \sqrt{n+1} \varphi_{n+1} \quad \text{e} \quad A \varphi_n = \sqrt{n} \varphi_{n-1}.$$

A primeira equação vale para encontrar os auto-vetores de  $H_0$  a partir do estado fundamental  $\varphi_0$ , a saber:  $\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (A^*)^n \varphi_0$ . O operador  $A^* A \doteq N$  (“number operator”) age como  $N \varphi_n = n \cdot \varphi_n$ .

Consideramos uma perturbação da forma

$$W \doteq \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} (A + A^*),$$

que é proporcional ao operador posição  $X$  e daí descreve uma força externa constante.<sup>9</sup> Como  $E^{(0)}$  escolhemos a energia fundamental  $E^{(0)} = E_0^{(0)} = \frac{\hbar\omega}{2}$ . Como ela é não-degenerada,  $\psi^{(0)} = \varphi_0$ .

$$E^{(1)} = (\varphi_0, W \varphi_0) = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} (\varphi_0, (A + A^*) \varphi_0) = 0 \quad \text{pois } A \varphi_0 = 0,$$

$$\psi^{(1)} = -(H_0 - E^{(0)})^{-1} P_0^\perp W \varphi_0 = \frac{-1}{\sqrt{2}} N^{-1} (A + A^*) \varphi_0 = \frac{-1}{\sqrt{2}} \varphi_1.$$

<sup>9</sup>Em datlhes,  $\lambda W = -fX$ , onde  $-f = \lambda \hbar\omega \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ .

Usamos que  $H_0 - E^{(0)} = A^*A = N$ ,  $(A + A^*)\varphi_0 = \varphi_1$  e  $N^{-1}\varphi_1 = \varphi_1$ .

$$E^{(2)} = (\psi^{(0)}, W\psi^{(1)}) = -\frac{\hbar\omega}{2} (\varphi_0, (A + A^*)\varphi_1) = -\frac{\hbar\omega}{2},$$

$$\psi^{(2)} = -(H_0 - E^{(0)})^{-1}P_0^\perp W\psi^{(1)} = \frac{1}{2}N^{-1}P_0^\perp(A + A^*)\varphi_1 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\varphi_2.$$

(Usamos que  $P_0^\perp A\varphi_1 = P_0^\perp\varphi_0 = 0$ .) Ademais,  $E^{(3)} = 0$ , como pode ser facilmente verificado. Resumindo:

$$E(\lambda) = E_0 - \lambda^2 \frac{\hbar\omega}{2} + O(\lambda^4) \quad (82)$$

$$\psi(\lambda) = \varphi_0 - \frac{\lambda}{\sqrt{2}}\varphi_1 + \frac{\lambda^2}{2\sqrt{2}}\varphi_2 + O(\lambda^3) \quad (83)$$

Para comparar com a solução exata, precisamos ainda normalizar. Como  $\|\psi(\lambda)\|^2 = 1 + \frac{\lambda^2}{2} + O(\lambda^3)$ , temos  $\|\psi(\lambda)\|^{-1} = (1 + \frac{\lambda^2}{2} + O(\lambda^3))^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{\lambda^2}{4} + O(\lambda^3)$ , e

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(\lambda) &\doteq \frac{\psi(\lambda)}{\|\psi(\lambda)\|} = (\varphi_0 - \frac{\lambda}{\sqrt{2}}\varphi_1 + \frac{\lambda^2}{2\sqrt{2}}\varphi_2 + \dots)(1 - \frac{\lambda^2}{4} + \dots) \\ &= \varphi_0 - \frac{\lambda}{\sqrt{2}}\varphi_1 + \frac{\lambda^2}{2}(-\frac{1}{2}\varphi_0 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2) + O(\lambda^3) \end{aligned} \quad (84)$$

...

□

### 3.2 Método variacional

Seja  $H$  o nosso Hamiltoniano. A aplicação  $\psi \mapsto \langle H \rangle_\psi$  (valor esperado) é um funcional não-linear de  $\mathcal{H}$  nos números reais.

**Definição 6** Seja  $F$  uma aplicação de  $\mathcal{H}$  em  $\mathbb{C}$  (um funcional), e  $\psi \in \mathcal{H}$ .

*i)* A derivada de  $F$  em  $\psi$ , em símbolos  $DF(\psi)$ , é a aplicação (funcional) linear de  $\mathcal{H}$  em  $\mathbb{C}$ ,  $DF(\psi) : \chi \mapsto \langle DF(\psi), \chi \rangle$  definida por

$$\langle DF(\psi), \chi \rangle \doteq \frac{d}{ds}F(\psi + s\chi)|_{s=0}.$$

*ii)*  $\psi$  é um ponto estacionário de  $F$  se a derivada de  $F$  em  $\psi$  é nula, ou seja, se para todos  $\chi \in \mathcal{H}$  vale  $\frac{d}{ds}F(\psi + s\chi)|_{s=0} = 0$ .

**Teorema 7 (Ritz)** *Seja  $H$  um operador auto-adjunto. O funcional  $\phi \mapsto \langle H \rangle_\phi$  (definido no domínio de  $H$ ) é estacionário em  $\psi$  se e somente se  $\psi$  é um autovetor de  $H$ .*

*Comprovante.* Usando a regra de quociente para derivada e o fato que  $H$  é auto-adjunto, chegamos em

$$\frac{d}{ds}\langle H \rangle_{\psi+s\chi}|_{s=0} = \frac{2\text{Re}(H\psi, \chi)\|\psi\|^2 - (\psi, H\psi)2\text{Re}(\psi, \chi)}{\|\psi\|^4}.$$

Agora a direção “ $\Leftarrow$ ” é óbvia. Para mostrar “ $\Rightarrow$ ”, vamos supor que o valor esperado seja estacionário em  $\psi$ . Neste caso, a expressão acima é zero para todos  $\chi$ . Substituindo  $\chi$  por  $i\chi$ , isso implica  $(H\psi, \chi) = \langle H \rangle_\psi(\psi, \chi)$  para todos  $\chi$ , que por sua vez implica a conclusão do teorema, com autovalor correspondente  $E = \langle H \rangle_\psi$ . □

**Princípio Minimax.** Vamos supor que o Hamiltoniano possui espectro puramente discreto, ou seja, que existe uma BON de autovetores  $\varphi_n$  com  $H\varphi_n = E_n \cdot \varphi_n$ . (Aqui denotamos o autovalor com o mesmo índice como o vetor: No caso de degenerescência pode acontecer que  $E_n = E_{n'}$  para  $n \neq n'$ .) Vamos ordenar os auto-valores  $E_n$  tal que  $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ . Para um vetor  $\psi$  no domínio  $D(H)$  do operador  $H$ , com expansão  $\psi = \sum_n c_n \varphi_n$ , vale

$$(\psi, H\psi) = \sum_n E_n |c_n|^2 \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0 \|\psi\|^2.$$

Isso implica que a energia fundamental  $E_0$  é dada pelo mínimo dos valores esperados,<sup>10</sup>

$$E_0 = \inf_{\psi \in D(H)} \langle H \rangle_\psi. \quad (85)$$

Se  $\varphi_0$  é conhecido, o próximo autovalor  $E_1$  pode ser encontrado pelo mesmo método, aplicado no complemento ortogonal de  $\varphi_0$ :

$$E_1 = \inf_{\psi \in \varphi_0^\perp} \langle H \rangle_\psi. \quad (86)$$

(Deixamos de anotar que  $\psi$  também deve ficar no domínio de  $H$ .) Mas até sem conhecer o autovetor  $\varphi_0$  dá para encontrar o autovalor  $E_1$ : Para todo  $\phi \in \mathcal{H}$  vale (*exercício!*)

$$\inf_{\psi \in \phi^\perp} \langle H \rangle_\psi \leq \inf_{\psi \in \varphi_0^\perp} \langle H \rangle_\psi.$$

Conclui-se que

$$E_1 = \sup_{\phi \in \mathcal{H}} \inf_{\psi \in \phi^\perp} \langle H \rangle_\psi. \quad (87)$$

Isso é o princípio minimax. Similarmente, mostra-se para todo  $n$ :

$$E_n = \sup_{\phi_1, \dots, \phi_n \in \mathcal{H}} \inf_{\psi \in \langle \phi_1, \dots, \phi_n \rangle^\perp} \langle H \rangle_\psi, \quad (88)$$

onde  $\langle \phi_1, \dots, \phi_n \rangle^\perp$  é o complemento ortogonal do span dos vetores  $\phi_1, \dots, \phi_n$ .

### 3.3 Exemplos: Estrutura fina e hiperfina do átomo de hidrogênio

## 4 Teoria de perturbação dependente de tempo

Consideramos um Hamiltoniano dependente do tempo  $H(t)$ , e procuramos a solução da equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi_t = H(t) \psi_t. \quad (89)$$

Nesse caso, não é suficiente achar os auto-valores e vetores de cada  $H(t)$ . Um método perturbativo de achar soluções aproximativas é a série de Dyson, veja Seção 4.1. Ela funciona bem quando  $H(t)$  é da forma

$$H(t) = H_0 + W(t), \quad (90)$$

onde  $W(t)$  é uma família de operadores auto-adjuntos, e a diagonalização de  $H_0$  é conhecida. Nesse caso, a Série de Dyson será aplicada no chamado cenário de interação, veja Seção 4.2.

<sup>10</sup>No caso geral de um espectro contínuo, pode não existir um mínimo, mas  $E_0$  ainda é o ínfimo.

## 4.1 Série de Dyson

Literatura: Messiah, Vol. II, Cap. XVIII.

Pelo princípio da superposição, para todo  $t$  a aplicação  $\psi_0 \mapsto \psi_t$  é linear. Ademais, a norma de qualquer solução da equação de Schrödinger (89) é conservada, pois

$$i\hbar \frac{d}{dt} \|\psi_t\|^2 = (-H(t)\psi_t, \psi_t) + (\psi_t, H(t)\psi_t) = 0$$

devido ao fato que  $H(t)$  é Hermiteano. Daí, esperamos que para todo  $t$  existe um operador unitário  $U(t, 0)$  que aplica qq estado inicial  $\psi_0$  para a solução  $\psi_t$  no tempo  $t$ . Realmente vale [11]:

**Proposição 8** *Seja  $H(t)$  uma família de operadores auto-adjuntos satisfazendo certas condições. Então a solução  $\psi_t$  da Equação de Schrödinger (89), com  $\psi_0$  dado, é única. Ela é da forma  $\psi_t = U(t, 0)\psi_0$ , onde  $U(t, s)$ ,  $s, t \in \mathbb{R}$ , é uma família de operadores unitários com as seguintes propriedades:<sup>11</sup>*

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, s) = H(t) \circ U(t, s) \quad (91)$$

$$U(t, t) = \mathbf{1}, \quad (92)$$

$$U(t, r) \circ U(r, s) = U(t, s) \quad (93)$$

para todo  $t, r, s \in \mathbb{R}$ .

Observe que essas relações implicam  $U(t, s)^{-1} = U(s, t)$  e

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(s, t) = -U(s, t) \circ H(t). \quad (94)$$

A EDO (91) com condição inicial (92) possui uma única solução, e ela satisfaz a relação (93). Reciprocamente, a relação (93), sob a condição apropriada de diferenciabilidade, implica na EDO (91). (*Exercício*: Como definir  $H(t)$ ?)

Uma tal família  $\{U(t, s)\}_{t, s \in \mathbb{R}}$  é chamada de família de propagadores ou *evolução temporal* para a família  $H(t)$ .

Uma solução formal da EDO (91) com condição inicial (92) é dada pela série de Dyson,<sup>12</sup>

$$\begin{aligned} U(t, s) &= \mathbf{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_s^t dt_1 \int_s^{t_1} dt_2 \cdots \int_s^{t_{n-1}} dt_n H(t_1) \cdots H(t_n) \\ &= \mathbf{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \int_s^t dt_1 \cdots \int_s^t dt_n T[H(t_1) \cdots H(t_n)]. \end{aligned} \quad (95)$$

Aqui,  $T[\dots]$  é o produto *temporalmente ordenado*,

$$T[H(t_1) \cdots H(t_n)] \doteq H(t_{\pi(1)}) \cdots H(t_{\pi(n)}) \quad (96)$$

<sup>11</sup>Na verdade, a afirmação é um pouco mais forte: Existe uma única família bi-paramétrica de operadores unitários  $U(t, s)$  que satisfaz as equações (91) e (92). A equ. (93) é uma *consequência*.

<sup>12</sup>Uma notação informal e resumida para esta série é  $U(t, s) = T \exp(-i \int_s^t dt' H(t')/\hbar)$ .

quando  $\pi$  é uma permutação tal que  $t_{\pi(1)} \geq t_{\pi(2)} \cdots \geq t_{\pi(n)}$ . Obviamente, isso é uma função totalmente simétrica em  $t_1, \dots, t_n$ :  $T[H(t_1) \cdots H(t_n)] = T[H(t_{\sigma(1)}) \cdots H(t_{\sigma(n)})]$  para qualquer permutação  $\sigma$ . Na Eq. (95) temos usado que para uma função  $f$  totalmente simétrica vale

$$\int_{t_1, \dots, t_n \in [s, t]} d^n \underline{t} f(\underline{t}) \equiv \sum_{\pi \in S_n} \int_{t_{\pi(1)} \geq \dots \geq t_{\pi(n)}} d^n \underline{t} f(\underline{t}) \stackrel{(a)}{=} \sum_{\pi \in S_n} \int_{t_1 \geq \dots \geq t_n} d^n \underline{t} f(\underline{t}) = n! \int_{t_1 \geq \dots \geq t_n} d^n \underline{t} f(\underline{t}).$$

(A equação (a) vale por causa da simetria.)

Se o Hamiltoniano independe do tempo,  $H(t) = H$ , a série de Dyson coincide com a solução que já conhecemos:

$$U(t, s) = e^{-i(t-s)H/\hbar},$$

que na Mecânica Quântica I [8] temos denotado por  $U_{t-s}$ .

Vale enfatizar que para grandes  $|t-s|$ , os primeiros termos da série de Dyson em geral *não* são uma boa aproximação: Por exemplo, se  $H$  é constante, série começa como

$$U(t, s) = e^{-i(t-s)H/\hbar} = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar}(t-s)H + \dots,$$

que é uma péssima aproximação para  $(t-s)\langle H \rangle > \hbar$ . Isso melhora em situações quando  $H(t)$  é da forma (90) e nos “subtraímos” a evolução livre descrita por  $H_0$ :

## 4.2 Cenário de interação

(Essa abordagem está chamada em [4, Cap. XIII.B.1 b)] de “Change of functions”).

Consideramos uma família  $H(t)$  da forma (90),  $H(t) = H_0 + W(t)$ , onde  $W(t)$  contém uma constante de acoplamento,  $W(t) = \lambda \tilde{W}(t)$ . No princípio,  $H_0$  pode também depender do tempo. Denotamos por  $U(t, s)$  a evolução temporal para  $H(t)$ , e denotamos por  $U_0(t, s)$  a evolução temporal para  $H_0$ . A *evolução temporal no cenário de interação* é definida por

$$U^I(t, s) \doteq U_0(0, t) U(t, s) U_0(s, 0). \quad (97)$$

É simples verificar que essa família satisfaz as relações (92) e (93). Consequentemente, ela deve ser a evolução temporal para alguma família de Hamiltonianas. Vamos calculá-las: Usando as EDO's (91) e (94) temos

$$i\hbar \frac{d}{dt} U^I(t, s) = U_0(0, t) (-H_0 + H(t)) U(t, s) U_0(s, 0) \quad (98)$$

$$\equiv W^I(t) U^I(t, s), \quad \text{onde} \quad (99)$$

$$W^I(t) \doteq U_0(0, t) W(t) U_0(t, 0). \quad (100)$$

Concluimos que a família  $U^I(t, s)$  é a evolução temporal para  $W^I(t)$ , definido acima.

No seguinte vamos considerar um  $H_0$  independente de  $t$ . Neste caso, temos  $U_0(t, 0) = e^{-itH_0/\hbar}$  e  $U_0(0, t) = e^{itH_0/\hbar}$ , e consequentemente

$$W^I(t) = e^{itH_0/\hbar} W(t) e^{-itH_0/\hbar}.$$

A série de Dyson para  $U^I(t, 0)$  até primeira ordem na constante de acoplamento é

$$U^I(t, 0) = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{it'H_0/\hbar} W(t') e^{-it'H_0/\hbar} + O(\lambda^2). \quad (101)$$

**Probabilidades de transição.** Sejam  $\varphi_n$  os autovetores de  $H_0$  com respectivos autovalores  $E_n$ ,  $H_0\varphi_n = E_n\varphi_n$ . Queremos calcular a probabilidade  $P_{i \rightarrow n}$  de transição de um estado inicial  $\varphi_i$  para um estado final  $\varphi_f$  sob a evolução temporal completa descrita por um Hamiltoniano da forma (90),  $H(t) = H_0 + W(t)$ . Mais explicitamente, seja  $\psi_t$  o estado do sistema no tempo  $t$ , evoluindo conforme  $H(t)$ . Consideramos que o sistema inicialmente está no estado  $\varphi_i$ ,  $\psi_0 = \varphi_i$ . Temos então

$$\psi_t = U(t, 0)\varphi_i,$$

onde  $U(t, s)$  é a evolução temporal para  $H(t)$ . Queremos calcular a probabilidade de transição

$$P_{i \rightarrow f}(t) \doteq |(\varphi_f, \psi_t)|^2 = |(\varphi_f, U(t, 0)\varphi_i)|^2 = |(U_0(t, 0)^*\varphi_f, U^I(t, 0)\varphi_i)|^2. \quad (102)$$

Na última equação escremos  $U(t, 0) = U_0(t, 0)U^I(t, 0)$ , e jogamos o primeiro fator ao outro lado do produto escalar. Usando  $U_0(t, 0)^*\varphi_f = e^{itH_0/\hbar}\varphi_f = e^{itE_f/\hbar}\varphi_f$ , chegamos em

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |(\varphi_f, U^I(t, 0)\varphi_i)|^2. \quad (103)$$

Como  $U^I$  é a evolução temporal para  $W^I(t) \equiv e^{itH_0/\hbar}W(t)e^{-itH_0/\hbar}$ , a série de Dyson, equ. (101), dá

$$U^I(t, 0)\varphi_i = \varphi_i - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t dt' e^{it'\omega_{ni}} (\varphi_n, W(t')\varphi_i) + O(\lambda^2) \quad (104)$$

$$(\varphi_n, U^I(t, 0)\varphi_i) = \delta_{ni} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{it'(E_n - E_i)/\hbar} (\varphi_n, W(t')\varphi_i) + \dots \quad (105)$$

Para  $n \neq i$  concluímos

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{it'\omega_{ni}} (\varphi_f, W(t')\varphi_i) \right|^2 + \dots \quad (106)$$

(mais termos da ordem  $W^3$ ), onde  $\omega_{ni} \doteq (E_f - E_i)/\hbar$ . Uma condição necessária para que essa aproximação seja boa é

$$\frac{|t|}{\hbar} |(\varphi_f, W(t')\varphi_i)| \ll 1$$

para todo  $t' \in [0, t]$ .

Consideramos os casos especiais de  $W$  constante (independente do tempo) e depois de  $W(t)$  com dependência temporal harmônica.

**$W$  independente do tempo.** Usando a fórmula

$$\int_0^t dt' e^{it'\omega} = e^{it\frac{\omega}{2}} \frac{\text{sen}(t\omega/2)}{\omega/2}, \quad (107)$$

a equ. (106) dá até segunda ordem

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|W_{ni}|^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2(t\omega_{ni}/2)}{(\omega_{ni}/2)^2} + \dots, \quad (108)$$

onde  $W_{ni} \doteq (\varphi_f, W\varphi_i)$  e  $\omega_{ni} \doteq (E_f - E_i)/\hbar$ . Como função de  $\omega_{ni}$ , essa probabilidade é maximal se  $\omega_{ni} = 0$ , ou seja, quando os estados inicial e final tem a mesma energia.

## $W$ com dependência temporal harmônica.

### 4.3 Absorção e emissão induzida

### 4.4 Regra de ouro de Fermi

Literatura: [4, XIII.C.3]

Consideramos um Hamiltoniano  $H_0$  cuja decomposição espectral possui uma parte discreta  $\mathcal{H}_p(H_0)$  e uma parte absolutamente contínua  $\mathcal{H}_{ac}(H_0)$ . A parte discreta corresponde aos estados ligados, e a parte  $\mathcal{H}_{ac}(H_0)$  corresponde aos estados de espalhamento, veja Teorema 10 na página 29. Queremos discutir a situação quando um estado ligado evolui com o tempo, por uma perturbação  $W$  da dinâmica, num estado de espalhamento.

Recordamos que o espaço de estados de espalhamento é gerado por uma BON contínua de autovetores impróprios [7, 8]  $\{\chi_{k,j}, k \in \Omega \subset \mathbb{R}^n, j = 1, \dots, d(k)\}$  do Hamiltoniano  $H_0$ ,

$$\int_{\Omega} d^n k \sum_{j=1}^n |\chi_{k,j}\rangle \langle \chi_{k,j}| = \mathbf{1} , \quad H_0 \chi_{k,j} = E(k) \cdot \chi_{k,j} .$$

Pegamos  $E(k)$  como uma das coordenadas em  $\Omega$ , fazemos transformação de variáveis  $(k, j) \rightarrow (E, \beta)$  e escrevemos  $\chi_{k,j} = |E, \beta\rangle$ . Com isso, temos

$$\int_0^{\infty} dE \int_{\Omega'} d^n \beta \varrho(E, \beta) |E, \beta\rangle \langle E, \beta| = \mathbf{1} , \quad H_0 |E, \beta\rangle = E \cdot |E, \beta\rangle ,$$

onde  $\varrho(E, \beta)$  é a determinante Jacobiana da transformação, no contexto chamada de *densidade de estados*.<sup>13</sup> (Os variáveis  $\beta \in \Omega'$  podem ser autovalores de observáveis que completam  $\{H_0\}$  para um CCOC.)

Consideramos agora a adição de uma perturbação  $W$  constante,

$$H \doteq H_0 + W ,$$

e consideramos um estado  $\psi$  que inicialmente é um auto-estado de  $H_0$ ,  $\psi_0 = \varphi_i$  com  $H_0 \varphi_i = E_i \cdot \varphi_i$ . Para  $I$  no espectro de  $H_0$  e  $J \in \Omega'$ , seja  $p_{I,J}(t)$  a probabilidade de encontrar, no tempo  $t$ , um valor da energia  $E \in I$  e um valor de  $\beta \in J$ . Temos

$$p_{I,J}(t) = \int_I dE \int_J d\beta \varrho(E, \beta) |\langle E, \beta | \psi_t \rangle|^2 \quad (109)$$

<sup>13</sup>Por exemplo, para o Hamiltoniano livre, temos  $\Omega = \mathbb{R}^3$ ,  $d(\mathbf{k}) = 1$  para todo  $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^3$ , e uma BON contínua de autovetores é dada por  $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \doteq (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ . Em particular, temos

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 \mathbf{k} |\chi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \chi_{\mathbf{k}}| = \mathbf{1} , \quad H \chi_{\mathbf{k}} = E(\mathbf{k}) \cdot \chi_{\mathbf{k}} \quad \text{com } E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} .$$

(A primeira equação é o Teorema de Fourier.) Chamamos  $\chi_{\mathbf{k}} \doteq |E, \mathbf{n}\rangle$  com  $E \doteq E(k)$  e  $\mathbf{n} \doteq \mathbf{k}/|\mathbf{k}| \in S^2$ . A transformação de variáveis  $\mathbf{k} \mapsto (E, \mathbf{n})$  resulta em

$$\int_0^{\infty} dE \int_{S^2} d\Omega(\mathbf{n}) \varrho(E) |E, \mathbf{n}\rangle \langle E, \mathbf{n}| = \mathbf{1} ,$$

com densidade de estados  $\varrho(E) = \frac{m\sqrt{2mE}}{\hbar^3}$ , onde  $d\Omega(\mathbf{n}) = \sin \theta d\theta d\varphi$  é a medida na esfera.

onde  $\psi_t = U(t,0)\varphi_i$ . Usando a fórmula (108) para a probabilidade de transição  $|\langle E, \beta | \psi_t \rangle|^2$ , temos em segunda ordem em  $W$ :

$$p_{I,J}(t) \simeq \frac{1}{\hbar^2} \int_I dE \int_J d\beta \varrho(E, \beta) \frac{\text{sen}^2(t\omega/2)}{(\omega/2)^2} |\langle E, \beta | W \varphi_i \rangle|^2 \quad (110)$$

onde  $\omega \doteq (E - E_i)/\hbar$ . Para grandes  $t$ , usamos a relação  $\frac{\text{sen}^2(\omega t/2)}{(\omega/2)^2} \rightarrow 2\pi t \delta(\omega) = 2\pi t \hbar \delta(E - E_i)$ , e concluímos

$$p_{I,J}(t) \simeq t \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \int_J d\beta \varrho(E_i, \beta) |\langle E_i, \beta | W \varphi_i \rangle|^2 \quad \text{se } E_i \in I \quad (111)$$

e  $p_{I,J}(t) = 0$  se  $E_i \notin I$ . Isso é a *regra de ouro de Fermi*.

## 5 Teoria de espalhamento

### 5.1 Seção de choque

Discutimos o espalhamento elástico de duas partículas com massas  $m_1$  e  $m_2$ , interagindo por um potencial da forma  $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ . Num primeiro momento, a discussão será clássica. O processo considerado corresponde, no referencial de centro de massa, ao espalhamento de uma partícula com massa  $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  pelo potencial  $V(\mathbf{r})$  (o “alvo”). Supondo que o potencial  $V$  seja de curto alcance e concentrado perto da origem, para tempos muito antes e muito depois do choque, o movimento da partícula pode ser suposto como retilinear (“assíntotas entrando e saindo”).

Começamos com a descrição clássica da experiência de colisão. O estado incedente ( $t \rightarrow -\infty$ ) é caracterizado pelo momento  $\mathbf{p}$  e o parâmetro de impacto: Isso é o ponto onde a assíntota entrando perfura um plano  $S$  perpendicular a  $\mathbf{p}$  (antes do alvo). O estado final ( $t \rightarrow \infty$ ) é caracterizado pelo ângulo sólido da assíntota saindo com a assíntota entrando, o qual pode ser identificado com um vetor normalizado  $\mathbf{n} \in S^2$ . (A norma  $|\mathbf{p}|$  do momento deve ser inalterada pela conservação da energia.) No princípio queremos saber, para cada

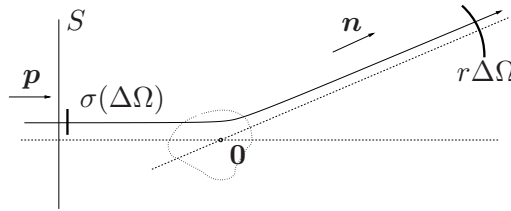


Figure 1: Visualização de  $\sigma(\Delta\Omega)$

$\mathbf{n} \in S^2$ , onde a partícula deve atravessar o plano  $S$  para que ela tenha a direção assintótica  $\mathbf{n}$  depois do espalhamento. Na prática, em vez de uma direção fixa  $\mathbf{n}$  consideramos um elemento de ângulo sólido  $\Delta\Omega \subset S^2$  e perguntamos qual elemento de superfície contida no plano  $S$  a partícula deve atravessar para que ela seja espalhada para dentro de  $\Delta\Omega \subset S^2$ . A área dessa superfície é a chamada *seção de choque*, em símbolos  $\sigma(\Delta\Omega)$ , ver figura 1.

(A aplicação  $\Delta\Omega \mapsto \sigma(\Delta\Omega)$  é a maior informação sobre o potencial  $V$  que pode ser obtido por esse tipo de experiência.)

Para determinar a seção de choque, a experiência é repetida um grande número  $N$  de vezes, com frequência constante e com o parâmetro de impacto variando aleatoriamente, de tal maneira que o fluxo incidente  $F_{\text{in}}$  é homogêneo. Isso é o número de partículas que atravessam  $S$  por unidade de área e de tempo: Para uma pequena superfície  $\Delta S \subset S$  e um intervalo de tempo  $\Delta t$ , seja  $N_{\text{in}}(\Delta S, \Delta t)$  o número de partículas que atravessam a superfície  $\Delta S$  em  $\Delta t$ , e

$$n_{\text{in}}(\Delta S) \doteq \frac{N_{\text{in}}(\Delta S, \Delta t)}{\Delta t} \quad (112)$$

a taxa com qual as partículas atravessam  $\Delta S$ . (Suposto independente de  $t$ .) O fluxo é definido por

$$F_{\text{in}} := \frac{n_{\text{in}}(\Delta S)}{|\Delta S|} \equiv \frac{N_{\text{in}}(\Delta S, \Delta t)}{|\Delta S|\Delta t}, \quad (113)$$

onde  $|\Delta S|$  é a área de  $\Delta S$ . (Ele é suposto a ser homogêneo, ou seja, independente de  $\Delta S$ .)

Similarmente, seja  $N_{\text{out}}(r\Delta\Omega, \Delta t)$  o número de partículas que são detectadas em  $\Delta t$  pelo detetor localizado no ângulo sólido  $\Delta\Omega$ , numa grande distância  $r$  da origem – ou seja, detectadas na superfície  $r\Delta\Omega$  contida na esfera concentrada na origem com raio  $r$ . Definimos a taxa

$$n_{\text{out}}(\Delta\Omega) := \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{N_{\text{out}}(r\Delta\Omega, \Delta t)}{\Delta t}.$$

Esperamos que para todo elemento de ângulo sólido  $\Delta\Omega \subset S^2$  existe um elemento de superfície  $S(\Delta\Omega) \subset S$  tal que toda partícula que está espalhada para dentro de  $\Delta\Omega$  deve ter atravessado a superfície  $S(\Delta\Omega)$ . (A área de  $S(\Delta\Omega)$  é a seção de choque  $\sigma(\Delta\Omega)$ .) Daí, vale

$$n_{\text{out}}(\Delta\Omega) = n_{\text{in}}(S(\Delta\Omega)) \stackrel{(a)}{=} F_{\text{in}} \sigma(\Delta\Omega).$$

Em (a), usamos a definição (113) do fluxo incidente  $F_{\text{in}}$  e a mencionada definição da seção de choque,  $\sigma(\Delta\Omega) \doteq |S(\Delta\Omega)| = \text{área de } S(\Delta\Omega)$ . Concluimos que<sup>14</sup>

$$\sigma(\Delta\Omega) = \frac{n_{\text{out}}(\Delta\Omega)}{F_{\text{in}}}. \quad (114)$$

Pela aditividade, deve existir uma medida  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ , a chamada *seção de choque diferencial*, tal que para todo  $\Delta\Omega \subset S^2$  vale

$$\sigma(\Delta\Omega) = \int_{\Delta\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\sigma$$

A seção de choque da esfera inteira é chamada de *seção de choque total*:

$$\sigma_{\text{tot}} \doteq \sigma(S^2) = \int_{S^2} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\sigma.$$

---

<sup>14</sup>Bemerkung: D.i. also

$\sigma(\Delta\Omega) = \frac{\text{número de partículas que são espalhadas para dentro de } \Delta\Omega \text{ por unidade tempo}}{\text{número de partículas incidentes por unidade de área e tempo}}$

Essa definição operacional da seção de choque faz sentido na mecânica quântica também, e nossa tarefa é agora calculá-la na mecânica quântica para um dado potencial. Na mecânica quântica, recordamos a fórmula da densidade de corrente de um estado  $\psi$ ,

$$\mathbf{j}_t(\mathbf{r}) \doteq \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\overline{\psi_t(\mathbf{r})} \nabla \psi_t(\mathbf{r})),$$

e a sua interpretação:  $\int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{a}$  é a probabilidade que a partícula atravessa a superfície  $S$  no sentido da sua orientação no intervalo  $\Delta t$ , dividido por  $\Delta t$  (no limite  $\Delta t \rightarrow 0$ ).<sup>15</sup>

Para o estado incidente, a integral  $\int_S \mathbf{j}_{\text{in}} \cdot d\mathbf{a}$  coincide com  $j_{\text{in}}|S|$ . Por outro lado, a probabilidade que a partícula atravessa a superfície  $S$  no intervalo  $\Delta t$  é dado por  $\frac{1}{N} N_{\text{in}}(S, \Delta t)$ . Concluimos que  $j_{\text{in}}|S| = \frac{1}{N} n_{\text{in}}(S)$ , ou seja,

$$N j_{\text{in}} = \frac{n_{\text{in}}(S)}{|S|} \equiv F_{\text{in}}. \quad (115)$$

Similarmente, sob a hipótese que  $\mathbf{j}_{\text{out}}(\mathbf{r})$  tem a direção radial  $\hat{\mathbf{r}}$  para grandes  $r$ , vale

$$n_{\text{out}}(\Delta\Omega) = N \lim_{r \rightarrow \infty} \int_{r\Delta\Omega} \mathbf{j}_{\text{out}} \cdot d\mathbf{a} = N \lim_{r \rightarrow \infty} \int_{\Delta\Omega} j_{\text{out}}(\mathbf{r}) r^2 d\Omega.$$

Usando Eq. (115), concluimos que

$$\sigma(\Delta\Omega) \equiv \frac{n_{\text{out}}(\Delta\Omega)}{F_{\text{in}}} = \lim_{r \rightarrow \infty} \int_{\Delta\Omega} \frac{j_{\text{out}}(\mathbf{r})}{j_{\text{in}}} r^2 d\Omega,$$

ou seja,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{n}) = \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \frac{j_{\text{out}}(r\mathbf{n})}{j_{\text{in}}}. \quad (116)$$

## 5.2 Teoria de espalhamento independente de tempo

Na mecânica quântica, na abordagem independente do tempo, consideramos como estado incidente uma onda plana com momento  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ . Desprezaremos o spin; então o espaço de estados é  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ .

**Definição 9** Um estado de uma partícula é chamado de

- *estado ligado* sse para todo  $\varepsilon > 0$  existe uma região  $G$  limitada tal que para todo  $t$  a probabilidade de encontrar a partícula em  $G$  é maior o igual a  $1 - \varepsilon$ ;
- *estado de espalhamento* sse para toda região limitada  $G$ , a probabilidade de encontrar a partícula em  $G$  cai para zero para  $t \rightarrow \pm\infty$ .

<sup>15</sup>Ou seja,  $\int_S \mathbf{j}_t \cdot d\mathbf{a}$  é a derivada com respeito a  $\varepsilon$  da probabilidade que a partícula atravessa a superfície  $S$  no intervalo de tempo  $[t, t + \varepsilon]$ . Essa interpretação segue da relação de continuidade,

$$\oint_{\partial G} \mathbf{j}_t \cdot d\mathbf{a} = -\frac{d}{dt} P_t(\mathbf{X} \in G),$$

pois o lado direito é + a derivada da probabilidade que a partícula atravessa a superfície de dentro para fora.

**Teorema 10** *Um estado é ligado se, e somente se, ele está no subespaço  $\mathcal{H}_p(H)$  gerado pelos auto-vetores (próprios) do Hamiltoniano  $H$ .*

*Um estado é um estado de espalhamento se, e somente se, ele está no subespaço  $\mathcal{H}_{ac}(H)$  associado com o espectro absolutamente contínuo.*

$\mathcal{H}_{ac}(H)$  é aquele subespaço que possui uma BON contínua de auto-vetores impróprios do Hamiltoniano  $H$ , (veja [7, Tma. 21]). Para os Hamiltonianos “não-patológicas” o chamado espectro singular-contínuo é vazio, e nesse caso  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_p(H) \oplus \mathcal{H}_{ac}(H)$ .

Seja agora o Hamiltoniano da forma  $H_0 + V$ , onde  $H_0$  é o Hamiltoniano livre em  $L^2(\mathbb{R}^3)$ . Para uma grande classe de potenciais de curto alcance vale o seguinte:

**Teorema 11** *Seja  $V \in L^1(\mathbb{R}^3)$  tal que<sup>16</sup>*

$$\int d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{y} \frac{|V(\mathbf{x})V(\mathbf{y})|}{\|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|^2} < \infty.$$

*Então existe uma BON contínua  $\{\chi_{\mathbf{k}}, \mathbf{k} \in \mathbb{R}^3\}$  de autovetores generalizados de  $H_0 + V$  com autovalor (generalizado)  $E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , tal que para grandes  $r$  vale*

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{r}}) \frac{e^{ikr}}{r} + O(r^{-2}), \quad \hat{\mathbf{r}} \doteq \mathbf{r}/r. \quad (117)$$

Esse fato é implícito no Thm. XI.41 em [12]. O primeiro termo descreve uma onda plana incidente, e o segundo termo descreve uma onda esférica saindo. A função  $f$  é chamada de *amplitude de espalhamento*. Se o potencial for radial (ou seja, invariante sob rotações), ela é da forma

$$f(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{r}}) = f(k, \theta), \quad k \doteq \|\mathbf{k}\|, \theta \doteq \angle(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (118)$$

Vamos supor que o nosso Hamiltoniano seja da forma anunciada no Teorema 11. A evolução temporal de um estado inicialmente descrito por  $\psi_0 = \int d^3\mathbf{k} A(\mathbf{k}) \chi_{\mathbf{k}}$  é dada, para grandes  $r$ , por

$$\psi_t(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{k} A(\mathbf{k}) \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-it\omega(\mathbf{k})} \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \int d^3\mathbf{k} A(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - t\omega(\mathbf{k}))} + \int d^3\mathbf{k} A(\mathbf{k}) \frac{f(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{r}})}{r} e^{i(kr - t\omega(\mathbf{k}))},$$

onde  $\omega(\mathbf{k}) \doteq \hbar k^2/2m$ . O primeiro termo é um pacote de onda livre, e o segundo termo descreve para grandes  $t$  o estado saindo espalhado pelo alvo  $V$  (e vai para 0 se  $t \rightarrow -\infty$ ).

A densidade de corrente correspondente à  $\chi_{\mathbf{k}}$ ,

$$\mathbf{j} \doteq \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\overline{\chi_{\mathbf{k}}} \nabla \chi_{\mathbf{k}}),$$

é da forma

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{\text{in}} + \mathbf{j}_{\text{out}} + \mathbf{j}_{\text{interf}}, \quad \text{onde } \mathbf{j}_{\text{in}} \doteq \frac{\hbar \mathbf{k}}{m}, \quad \mathbf{j}_{\text{out}}(\mathbf{r}) \doteq \frac{\hbar k}{m} \frac{|f(\mathbf{k}, \hat{\mathbf{r}})|^2}{r^2} \hat{\mathbf{r}} + O(r^{-3}), \quad (119)$$

enquanto que  $\mathbf{j}_{\text{interf}}$  não contribui para a seção de choque  $\sigma(\Delta\Omega)$  dado que  $\mathbf{k}/k \notin \Delta\Omega$ . (Demonstração na aula.) Com isso, pela Eq. (116) temos

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{n}) \equiv \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \frac{j_{\text{out}}(r\mathbf{n})}{j_{\text{in}}} = |f(\mathbf{k}, \mathbf{n})|^2. \quad (120)$$

<sup>16</sup> Isso caracteriza a classe de Rollnick. Veja [14] para outras condições suficientes.

### Teorema óptico.

$$\sigma_{\text{tot}}(k) = \frac{4\pi}{k} \text{Im}f(k, \theta = 0).$$

Vamos agora construir os auto-vetores (generalizados)  $\chi_{\mathbf{k}}$  do Teorema 11 para um dado potencial, verificar que eles se comportam como (117) para grandes  $r$ , e calcular a amplitude de espalhamento  $f$ . Para esses fins, usaremos dois métodos: A série de Born e as ondas parciais.

#### 5.2.1 Série de Born.

A equação de Schrödinger independente de tempo e com auto-energia  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ , pode ser escrita como

$$(\Delta + k^2)\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r})\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (121)$$

Recordamos que a função

$$G(r) \doteq \frac{-1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \quad (122)$$

é uma função de Green para o operador  $\Delta + k^2$ , i.e.,  $(\Delta + k^2)G = \delta^{(3)}$ : A EDP  $(\Delta + k^2)u = h$  possui a solução particular  $u = G * h$  [6, Prop. 1.7]. Isso implica que toda solução da EDP (121) é da forma

$$\chi_{\mathbf{k}} = \chi_{\mathbf{k}}^0 + I\chi_{\mathbf{k}}, \quad \text{onde } I\chi \doteq \frac{2m}{\hbar^2} G * (V \cdot \chi) \quad (123)$$

e  $\chi_{\mathbf{k}}^0$  é uma solução da equação correspondente homogênea,  $(\Delta + k^2)\chi_{\mathbf{k}}^0 = 0$ . Para descrever situações de espalhamento, pegamos a onda plana,

$$\chi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) \doteq e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}.$$

Formalmente, a solução da equação (123) é

$$\chi_{\mathbf{k}} = \chi_{\mathbf{k}}^0 + \sum_{n=1}^{\infty} I^n \chi_{\mathbf{k}}^0, \quad (124)$$

onde  $I^n \doteq I \circ \dots \circ I$ . Isso é a *série de Born*. Para potenciais centrais, dá para mostrar que essa série converge se<sup>17</sup>

$$\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dr r |V(r)| < 1. \quad (125)$$

Se esse número é  $\ll 1$ , os primeiros termos são uma boa aproximação. (*Referência?*) A aproximação com  $n = 1$ ,

$$\chi_{\mathbf{k}} \simeq \chi_{\mathbf{k}}^0 + I\chi_{\mathbf{k}}^0, \quad (126)$$

é chamada de *aproximação de Born*. Vamos calculá-la.

<sup>17</sup>Pois (125) estabelece uma norma para  $I$  como operador em  $C_0(\mathbb{R}^3)$  com a norma  $\|\cdot\|_{\infty}$ . Se essa norma for menor que 1, o operador  $\mathbf{1} - I$  possui o inverso  $\mathbf{1} + \sum_{n=1}^{\infty} I^n$  pelo argumento padrão da análise.

Para uma função qualquer  $\chi$ , temos

$$\begin{aligned} (I\chi)(\mathbf{r}) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}')\chi(\mathbf{r}') \\ &\simeq -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{r}' e^{-ik\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}')\chi(\mathbf{r}') + O(r^{-2}) \end{aligned}$$

onde  $\mathbf{n} \doteq \mathbf{r}/r$ . (Usamos a expansão  $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = r - \mathbf{n}\cdot\mathbf{r}' + O(r^{-1})$  para  $r/r' \rightarrow \infty$ .) Para uma onda plana,  $\chi = \chi_{\mathbf{k}}^0 = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , a integral é justamente a transformada de Fourier do potencial no ponto  $\mathbf{k} - k\mathbf{n}$  (a transferência de momento),

$$\hat{V}(\mathbf{k} - k\mathbf{n}) \doteq \int d^3\mathbf{r}' e^{i(\mathbf{k}-k\mathbf{n})\cdot\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}').$$

Resumindo, achamos uma solução  $\chi_{\mathbf{k}}$  da Equação de Schrödinger com energia  $\hbar^2 k^2/2m$  que se comporta como (117), onde a amplitude de espalhamento é dada, em primeira ordem, por

$$f^B(\mathbf{k}, \mathbf{n}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \hat{V}(\mathbf{k} - k\mathbf{n}). \quad (127)$$

### 5.2.2 Método de ondas parciais.

Consideramos um potencial central,  $V = V(r)$ . Neste caso, as auto-funções do Hamiltoniano e a amplitude de espalhamento são da forma

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \chi_{\mathbf{k}}(r, \theta), \quad f(\mathbf{k}, \mathbf{n}) = f(k, \theta),$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{r} = r\mathbf{n}$ . Expandindo as auto-funções em harmônicos esféricos, onde só aparecem os  $Y_{l0}$  por causa da independência do ângulo  $\phi$ ,

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} v_{k,l}(r) Y_{l0}(\theta),$$

a equação de Schrödinger (121) vira

$$\left( \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} V(r) \right) v_{k,l} = 0. \quad (128)$$

(As funções  $v_{k,l} \otimes Y_{l0}$  é chamadas de *ondas parciais*.)

**a) O caso  $V = 0$ : Expansão da onda plana em harmônicos esféricos.** As ondas planas satisfazem a equação de Schrödinger livre, i.e. com  $V = 0$ . Neste caso, denotamos as soluções por  $\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}$  e  $v_{k,l}^{(0)}$ , respetivamente. As soluções da EDO

$$\left( \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) v_{k,l}^{(0)} = 0$$

que não são singulares na origem são as funções esféricas de Bessel,  $v_{k,l}^{(0)}(r) = j_l(kr)$ . Concluimos:

**Lemma 12** *Toda solução da EDP de Helmholtz,  $(\Delta + k^2)\chi_{\mathbf{k}}^{(0)} = 0$ , que é regular na origem e é invariante sob rotações em torno do eixo  $\hat{\mathbf{z}}$ , é da forma<sup>18</sup>*

$$\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l j_l(kr) Y_{l0}(\theta).$$

Isso vale em particular para a onda plana: Existe uma sequência  $a_l$  tal que

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l j_l(kr) Y_{l0}(\theta).$$

Para achar os  $a_l$ , fazemos o produto escalar em  $L^2(S^2)$  dos dois lados dessa equação: O fato que os  $Y_{l0}$  são ortogonais implica

$$a_l j_l(kr) = \int_{S^2} \overline{Y_{l0}(\theta)} e^{ikr \cos \theta} d\Omega = 2\pi \int_{-1}^1 \overline{Y_{l0}(u)} e^{ikru} du.$$

Depois de integrar em partes, e usando a identidade  $Y_{l0}(\theta = 0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} = (-1)^l Y_{l0}(\pi)$ , chegamos em

$$a_l j_l(kr) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}}{kr} \operatorname{sen}\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right) + O\left(\frac{1}{(kr)^2}\right).$$

Por outro lado, as  $j_l$  se comportam como

$$j_l(kr) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{1}{kr} \operatorname{sen}\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right) + O\left(\frac{1}{(kr)^2}\right) \quad (129)$$

Por comparação, concluímos que  $a_l = i^l \sqrt{4\pi(2l+1)}$ . Resumindo:

**Lemma 13** *A onda plana possui a expansão*

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_{l0}(\theta) \quad (130)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (131)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{r}$ .<sup>19</sup>

<sup>18</sup>Do mesmo jeito mostra-se que toda solução da EDP de Helmholtz é da forma

$$\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (a_{lm} j_l(kr) + b_{lm} n_l(kr)) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

onde  $n_l$  são as funções esféricas de Neumann (singulares na origem).

<sup>19</sup>A equ. (131) segue da relação  $Y_{l0}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta)$ .

b) O caso  $V \neq 0$ . Escrevendo  $v_{k,l}(r) \doteq \frac{u_{k,l}(r)}{r}$ , a EDO (128) vira

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} V(r) \right) u_{k,l} = 0. \quad (132)$$

Supomos que temos uma solução  $u_{k,l}$  que é regular em  $r = 0$ . Como o potencial é de curto alcance, ela deve satisfazer  $(\frac{d^2}{dr^2} + k^2) u_{k,l}(r) = 0$  para grandes  $r$ . Isso implica que existem dois parâmetros  $c_l$  e  $\delta_l$  tal que

$$u_{k,l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} c_l \operatorname{sen} \left( kr - l \frac{\pi}{2} + \delta_l \right). \quad (133)$$

(O parâmetro  $\delta_l$  é chamado de “phase shift”.) Substituindo isso na expansão  $\chi_{\mathbf{k}} = \sum \frac{u_{k,l}(r)}{r} Y_{l0}$ , concluímos que a solução  $\chi_{\mathbf{k}}$  se comporta para grandes  $r$  como

$$\chi_{\mathbf{k}}(r, \theta) \simeq \sum_{l=0}^{\infty} c_l \underbrace{\frac{1}{r} \operatorname{sen} \left( kr - l \frac{\pi}{2} + \delta_l \right)}_{(*)} Y_{l0}(\theta) \quad \text{para } r \rightarrow \infty. \quad (134)$$

Queremos mostrar que isso é o mesmo comportamento da função

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

para uma bem-definida amplitude  $f(k, \theta)$ . Para esse fim, expandimos a função  $f$  como

$$f(k, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(k) Y_{l0}(\theta)$$

e usamos a expansão (130) da onda plana e o comportamento (129) dos  $j_l$ . Isso dá

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \simeq \sum_{l=0}^{\infty} \underbrace{\left( i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \frac{\operatorname{sen} \left( kr - l \frac{\pi}{2} \right)}{kr} + f_l(k) \frac{e^{ikr}}{r} \right)}_{(**)} Y_{l0}(\theta) \quad (135)$$

para  $r \rightarrow \infty$ . Um cálculosinho mostra que (\*) da equ. (134) coincide com (\*\*) da equ. (135) para todos  $r$  se, e somente se,

$$f_l(k) = \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{k} e^{i\delta_l} \operatorname{sen} \delta_l \quad \text{e} \quad c_l = i^l \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{k} e^{i\delta_l}.$$

**Resumo:** Para potenciais centrais  $V(r)$  de curto alcance existe para todo  $\mathbf{k}$  uma auto-função  $\chi(k)$  do Hamiltoniano  $H_0 + V$  com auto-energia  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  que se comporta para grandes  $r$  como anunciado no Teorema 11,

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\simeq} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + f(k, \theta) \frac{e^{ikr}}{r} + O(r^{-2}),$$

a saber: A amplitude de espalhamento  $f$  é dada por

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \text{sen } \delta_l Y_{l0}(\theta) \quad (136)$$

$$= \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \text{sen } \delta_l P_l(\cos \theta). \quad (137)$$

Para encontrar os parâmetros (“phase shifts”)  $\delta_l$ , solve-se a EDO (132) e faz-se a expansão (133) da solução  $u_{k,l}$ .

Se o alcance do potencial for  $r_0$ , as ondas parciais com

$$\sqrt{l(l+1)} \gg kr_0$$

podem ser desprezadas.

### 5.3 Teoria de espalhamento dependente de tempo

(Equação de Lippmann-Schwinger...)

Consideramos um Hamiltoniano da forma  $H = H_0 + V$  e recordamos que o espaço de estados de espalhamento coincide com aquele subespaço que possui uma BON contínua de auto-vetores impróprios do Hamiltoniano  $H$ ,  $\mathcal{H}_{\text{ac}}(H)$  (veja Tma. 10). Se o potencial  $V(r)$  é de curto alcance, esperamos que um estado de espalhamento localizado longe do alvo para  $t \rightarrow -\infty$  será localizado longe do alvo para  $t \rightarrow \infty$  também, e que para grandes tempos  $|t| \rightarrow \infty$ , sua dinâmica será aproximadamente livre. Formalmente, para todo  $\psi \in \mathcal{H}_{\text{ac}}$  esperamos que existem dois “pacotes de onda” livre  $\phi_{\text{out/in}} \in \mathcal{H}_{\text{ac}}$  tal que a “condição assintótica” seja satisfeita:

$$\|U(t, 0)\psi - U_0(t, 0)\phi_{\text{out/in}}\| \rightarrow 0 \quad \text{para } t \rightarrow \pm\infty. \quad (138)$$

A norma pode ser escrita  $\|U^I(t, 0)\psi - \phi_{\text{out/in}}\|$ , onde  $U^I(t, 0) = U_0(t, 0)^{-1}U(t, 0)$  é a evolução temporal no cenário de interação, e a condição assintótica vira

$$\phi_{\text{out/in}} = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} U^I(t, 0)\psi. \quad (139)$$

Os operadores  $W_{\text{out/in}} \doteq \lim_{t \rightarrow \pm\infty} U^I(t, 0)$  realmente existem sob certas condições sobre  $V$  como operadores isométricos de  $\mathcal{H}_{\text{ac}} \rightarrow \mathcal{H}$ , e são chamados de operadores de Møller. O operador

$$S \doteq W_{\text{out}}W_{\text{in}}^* \equiv \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ s \rightarrow -\infty}} U^I(t, s) \quad (140)$$

é a chamada *matriz-S*.

## A Noções básicas da MQ

### A.1 Variáveis estocásticas.

No domínio quântico, o valor de um dado observável, se o sistema for preparado num dado estado, é necessariamente uma variável estocástica: ela 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  $\lambda_i$  é  $p_i$ . Operacionalmente, essas probabilidades são as frequências relativas dos valores, encontradas num *ensemble* de sistemas identicamente preparadas: Denotando por  $N$  a cardinalidade do ensemble (número de experiências) e por  $N_i$  o número de vezes da ocorrência do resultado  $\lambda_i$  nas  $N$  experiências, as frequências relativas  $N_i/N$  se aproximam, num certo sentido<sup>20</sup>, ao valor de  $p_i$ :  $p_i \approx N_i/N$ .

Para um intervalo  $I \subset \mathbb{R}$ , a probabilidade de encontrar um valor de  $X$  em  $I$  é dada por

$$P(X \in I) = \sum_{i:\lambda_i \in I} p_i. \quad (\text{A.1})$$

(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

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

**Exemplo 6** 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,

$$P(f(X) = f(\lambda_i)) = P(X = \lambda_i).$$

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>21</sup> do intervalo  $I$ :

$$P(X \in I) = \langle c_I(X) \rangle. \quad (\text{A.3})$$

<sup>20</sup>Para  $N \rightarrow \infty$ , o número  $N_i/N$  não converge para  $p_i$  no sentido da análise, mas apenas “em probabilidade” (lei dos grandes números).

<sup>21</sup>

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

**Exercício 4** Faça a demonstração da Eq. (A.3).

Observa-se que, dado a variável  $X$ , a aplicação  $f \mapsto \langle f(X) \rangle$  é linear:<sup>22</sup>

$$\langle (f + g)(X) \rangle = \sum_i (f(\lambda_i) + g(\lambda_i)) p_i = \langle f(X) \rangle + \langle g(X) \rangle, \quad (\text{A.4})$$

$$\langle (c \cdot f)(X) \rangle = \sum_i c \cdot f(\lambda_i) p_i = c \langle f(X) \rangle. \quad (\text{A.5})$$

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  $(\Delta X)^2$ :

$$(\Delta X)^2 := \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (\text{A.6})$$

(Aqui, temos usado a linearidade (A.4), (A.5), 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

$$P(X \in I \wedge Y \in J) = P(X \in I) \cdot P(Y \in J). \quad (\text{A.7})$$

Neste caso, verifique-se facilmente

$$\langle XY \rangle = \langle X \rangle \langle Y \rangle. \quad (\text{A.8})$$

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

$$\frac{\langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle}{\Delta(X)\Delta(Y)} \equiv \frac{\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle}{\Delta(X)\Delta(Y)} \quad (\text{A.9})$$

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>23</sup> Se ele é zero,  $X$  e  $Y$  são chamadas de não-correlatas. (Então, a Eq. (A.8) afirma que “independentes” implica “não-correlatas”.)

No caso de uma variável estocástica *contínua*, 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

$$P(X \in I) = \int_I \varrho(x) dx. \quad (\text{A.10})$$

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

$$\langle X \rangle = \int_{\mathbb{R}} x \varrho(x) dx. \quad (\text{A.11})$$

Funções de  $X$  são definidas como antes:  $P(f(X) \in f(I)) = P(X \in I)$ . Para o valor esperado de  $f(X)$  nos obtemos

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

<sup>22</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  $(c \cdot f)(x) := c \cdot f(x)$ .

<sup>23</sup>I.e., existem números  $a$  e  $b$  tal que a dispersão de  $X - a - bY$  é nula.

Vale a linearidade (A.4), (A.5) (exercício!). A variação é definida como antes, primeira equação em (A.6), e pela linearidade também satisfaz a segunda equação em (A.6).

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

## A.2 Espaços de Hilbert

**Definição 14** 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, respectivamente, que satisfaz

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

e que é *positivo definido* no sentido que

$$(\psi, \psi) \geq 0 \quad \forall \psi \in \mathcal{H} \tag{A.12}$$

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

**Exemplo 7** 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)  $\mathcal{H} = l^2$ : 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)  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ : Os elementos são funções  $\varphi$  quadraticamente integráveis,  $\|\varphi\|^2 \doteq \int_{\mathbb{R}} dx |\varphi(x)|^2 < \infty$ . Produto escalar:

$$(\psi, \phi) \doteq \int_{\mathbb{R}} \overline{\psi(x)} \phi(x) dx.$$

□

Dado um produto escalar, a *norma* de um vetor  $\psi$  é definida por<sup>24</sup>

$$\|\psi\| := \sqrt{(\psi, \psi)}. \tag{A.14}$$

<sup>24</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,

$$n(\psi + \phi) \leq n(\psi) + n(\phi). \tag{A.13}$$

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

Observa que a norma de uma soma de vetores satisfaz

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

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

$$\|\psi_1 + \psi_2\|^2 = \|\psi_1\|^2 + \|\psi_2\|^2 \quad \text{se } (\psi_1, \psi_2) = 0. \quad (\text{A.15})$$

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  $\phi^\perp$ ,

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

**Decomposição ortogonal.** Seja  $\phi \in \mathcal{H}$  não-nulo. Então qualquer  $\psi \in \mathcal{H}$  possui uma única decomposição

$$\psi = \psi_0 + \psi_1, \quad \text{onde } \psi_0 \in \mathbb{C}\phi \text{ e } \psi_1 \in \phi^\perp. \quad (\text{A.16})$$

A saber,

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

e  $\psi_1 := \psi - \psi_0$ . (Verifique que eles satisfazem (A.16) e que a decomposição é única!) A aplicação linear  $\psi \mapsto \psi_0$  é chamada a projeção sobre  $\phi$ , em símbolos  $P_\phi$ :

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

**Exercício 6** Mostre que este operador é uma projeção no sentido que  $P_\phi \circ P_\phi = P_\phi$ .

A decomposição ortogonal implica que para qualquer  $\psi, \phi$  in  $\mathcal{H}$  vale a desigualdade de **Cauchy e Schwarz**:<sup>25</sup>

$$|(\phi, \psi)| \leq \|\phi\| \|\psi\|. \quad (\text{A.17})$$

*Comprovante.* Se  $\phi = 0$ , a desigualdade é trivial. Então, seja  $\phi \neq 0$ . Neste caso, um dado  $\psi$  possui a decomposição (A.16),  $\psi = \psi_0 + \psi_1$  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 (A.17). □

<sup>25</sup>Agora podemos mostrar que  $\|\cdot\|$  satisfaz a desigualdade do triângulo (A.13):

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

**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.

**Bases ortonormais (BON's).** Um sistema ortogonal (SOG) é uma família  $\{\varphi_i, i \in I\}$  de vetores  $\varphi_i$ , onde  $i$  percorre algum conjunto de índices (finito ou enumerável)  $I$ , que são mutuamente ortogonais:

$$(\varphi_i, \varphi_j) = \|\varphi_i\|^2 \delta_{ij} = \begin{cases} \|\varphi_i\|^2, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}. \quad (\text{A.18})$$

Se além disso os vetores  $\varphi_i$  são normalizadas,  $(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_{ij}$ , a família é chamada um sistema ortonormal (SON).

Se  $\psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$  é uma combinação linear de um SOG  $\{\varphi_i, i \in I\}$ , então os coeficientes  $c_i$  naquela expansão são dados por

$$c_i = \frac{(\varphi_i, \psi)}{\|\varphi_i\|^2}. \quad (\text{A.19})$$

Uma *base ortonormal* (BON) é um SON  $\{\varphi_i, i \in I\}$  tal que todo vetor  $\psi \in \mathcal{H}$  possui uma expansão<sup>26</sup>

$$\psi = \sum_{i \in I} (\varphi_i, \psi) \varphi_i. \quad (\text{A.20})$$

Todo espaço de Hilbert possui uma BON [9], e 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.) Vale mencionar (comprovante em [7]):

**Teorema 15** *Seja  $\{\varphi_i, i \in I\}$  um SON. Essa família de vetores é uma BON se, e somente se, para todos  $\phi, \psi \in \mathcal{H}$  vale a identidade de Parseval generalizada.<sup>27</sup>*

$$(\phi, \psi) = \sum_{i \in I} (\phi, \varphi_i) (\varphi_i, \psi). \quad (\text{A.21})$$

<sup>26</sup>O conjunto  $I$  de índices pode ser não-contável, mas  $(\varphi_i, \psi) \neq 0$  apenas para um número contável de  $i$ 's [9]. Vamos identificá-los com  $\mathbb{N}$ . A Eq. (A.20) agora significa que a sequência  $\sum_{i=1}^N c_i \varphi_i$  converge para  $\psi$  se  $N \rightarrow \infty$ , em detalhes:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left\| \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i - \psi \right\| = 0.$$

<sup>27</sup>Ou “relação de Parseval” [5].

Em particular, vale

$$\|\psi\|^2 = \sum_i |c_i|^2, \quad \text{onde } c_i = (\varphi_i, \psi). \quad (\text{A.22})$$

**BON's contínuas em  $L^2(\mathbb{R}^D)$**  [4, Cap. II.A.3]. Consideramos a família de funções (ondas planas)  $e_{\mathbf{k}}$ ,  $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^D$ , definidas por

$$e_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \doteq (2\pi)^{-D/2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}. \quad (\text{A.23})$$

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>28</sup>

$$(e_{\mathbf{k}}, \psi) := \int \overline{e_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})} \psi(\mathbf{x}) d^D \mathbf{x} = (2\pi)^{-D/2} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \psi(\mathbf{x}) d^D \mathbf{x} \equiv \hat{\psi}(\mathbf{k}), \quad (\text{A.24})$$

ou seja, o valor da transformada Fourier da função  $\psi$  em  $\mathbf{k}$ . Consequentemente definimos também

$$(\psi, e_{\mathbf{k}}) := \overline{(e_{\mathbf{k}}, \psi)} \equiv \overline{\hat{\psi}(\mathbf{k})}. \quad (\text{A.25})$$

Com essas definições, a identidade de Parseval

$$\int d^D \mathbf{x} \overline{\phi(\mathbf{x})} \psi(\mathbf{x}) = \int d^D \mathbf{k} \overline{\hat{\phi}(\mathbf{k})} \hat{\psi}(\mathbf{k})$$

pode ser escrita como

$$(\phi, \psi) = \int d^D \mathbf{k} (\phi, e_{\mathbf{k}}) (e_{\mathbf{k}}, \psi). \quad (\text{A.26})$$

Essa equação é completamente análoga à Equ. (A.21). Por isso a família  $\{e_{\mathbf{k}}, \mathbf{k} \in \mathbb{R}^D\}$  é chamada de uma *BON contínua* em  $L^2(\mathbb{R}^D)$ . Em analogia com o caso discreto, escrevemos informalmente

$$\psi = \int d^D \mathbf{k} (e_{\mathbf{k}}, \psi) e_{\mathbf{k}}. \quad (\text{A.27})$$

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  $\psi \in \mathcal{D} \doteq C(\mathbb{R}^D) \cap L^2(\mathbb{R}^D)$  escrevemos

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

A identidade

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

pode ser agora lida como a relação de Parseval generalizada (A.21):

$$(\phi, \psi) = \int d^D \mathbf{a} (\phi, \delta_{\mathbf{a}}) (\delta_{\mathbf{a}}, \psi). \quad (\text{A.28})$$

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

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

<sup>28</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  $(e_{\mathbf{k}}, \psi)$ .

**BON's contínuas em  $\mathcal{H}$  arbitrário** [4, Cap. II. C. 2]. No exemplo de ondas planas, as funções  $e_{\mathbf{k}}$  podem ser encaradas como aplicações lineares de um certo subespaço denso para os números complexos, ou seja, 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>29</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*” [3]). 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*.

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

$$(\phi, \psi) = \int_{\Omega} d^n k (\phi, \chi_k) (\chi_k, \psi). \quad (\text{A.29})$$

Escrevemos como antes informalmente

$$\psi = \int_{\Omega} d^n k (\chi_k, \psi) \chi_k. \quad (\text{A.30})$$

**Notação de Dirac** [4, Cap. II. B]. (Veja também [1, Cap. 3] no caso da dimensão finita.) 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>30</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-ket*. 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  $\langle\psi| \in \mathcal{H} \subset \mathcal{D}'$ .

<sup>29</sup>A topologia em  $\mathcal{D}$  deve ser tal que esta aplicação seja contínua.

<sup>30</sup>Notação de [4]:  $\mathcal{D} = \mathcal{E}$ ,  $\mathcal{D}' = \mathcal{E}^*$ . Vale mencionar que, em contraste ao que está sendo sugerido na literatura [4, Cap. II.B.2], não existe “um subespaço discriminado”,  $\mathcal{D}$ , de estados. Dependendo do problema, escolha-se um subespaço adequado, por exemplo para empregar o teorema espectral de um dado observável, ver abaixo.

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

$$P_\phi = |\phi\rangle\langle\phi|, \quad \text{se } \|\phi\| = 1. \quad (\text{A.31})$$

Com isso, as relações de completeza (A.20) e (A.30) escrevem-se

$$\sum_{i \in I} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = \mathbf{1},$$

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

para uma BON ou BON contínua, 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

$$(A^*\psi, \phi) = (\psi, A\phi). \quad (\text{A.32})$$

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 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 [7, Lema 8] 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 defino 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

$$(\psi, A\phi) = (A\psi, \phi). \quad (\text{A.33})$$

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 Mechânica 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)  $\hat{X}$ , definido por  $(X\psi)(x) \doteq x\psi(x)$  no domínio

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

**Teorema espectral.** Recordamos que um vetor  $\varphi \neq 0$  é chamado de autovetor de um operador  $A$ , com auto-valor  $\lambda \in \mathbb{C}$ , se  $A\varphi = \lambda \cdot \varphi$ . 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. Existem vários enunciados equivalentes desse teorema. Os matemáticos preferem a forma usando a “medida com valores projeções” [5, 10]. Nós vamos usar este teorema numa forma mais útil para a mecânica quântica, a qual se encontra em [3] e [2]. Essa forma usa a noção de auto-vetores generalizados.

Observe que a equação caraterística para um auto-vetor,  $A\varphi = \lambda \cdot \varphi$ , é equivalente com

$$(\varphi, (A^* - \bar{\lambda}\mathbf{1})\psi) = 0$$

para todos  $\psi$  no domínio do adjunto  $A^*$ . Isso motiva a definição de um auto-vetor generalizado: Supomos que nos temos discriminado um subespaço denso  $\mathcal{D} \subset \mathcal{H}$ .

**Definição 16** 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

$$(\chi, (A^* - \bar{\lambda}\mathbf{1})\psi) = 0. \quad (\text{A.34})$$

(Lembra que agora  $(\chi, \cdot)$  não é necessariamente o produto escalar, mas sim a ação linear  $\chi : \mathcal{D} \rightarrow \mathbb{C}$ .) As vezes escrevemos simbolicamente

$$(A - \lambda\mathbf{1})\chi = 0 \quad (\text{A.35})$$

em vez de (A.34).

**Exemplo 8** *i)* A família de ondas planas  $\{e_{\mathbf{k}}, \mathbf{k} \in \mathbb{R}^D\}$ , ver Eq. (A.23), 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>31</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  $\hbar k_j$ .

*ii)* 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

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

*iii)* Consideramos o operador multiplicação  $X$ : A família  $\{\delta_a, a \in \mathbb{R}\}$  é uma BON contínua em  $L^2(\mathbb{R})$  de auto-vetores generalizados de  $X$  sobre  $\mathcal{D} := C_0(\mathbb{R})$ ,<sup>32</sup> pois para todo  $\phi \in \mathcal{D}$  e  $a \in \mathbb{R}$  vale  $X^*\phi = X\phi$  e

$$(\delta_a, X\phi) = a\phi(a) = a(\delta_a, \phi).$$

□

<sup>31</sup>Denotamos por  $C_0^\infty(\mathbb{R}^D)$  as funções suaves (infinitamente deriváveis) com suporte finito.

<sup>32</sup>Denotamos por  $C_0(\mathbb{R})$  as funções contínuas com suporte limitado.

O teorema espectral afirma que essa situação prevalece para todo operador auto-adjunto.

**Teorema 17 (Teorema espectral nuclear)** *Seja  $A$  um operador auto-adjunto no espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Então vale:*

*O espaço  $\mathcal{H}$  decompõe em três partes<sup>33</sup>*

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{pp}}(A) \oplus \mathcal{H}_{\text{ac}}(A) \oplus \mathcal{H}_{\text{sc}}(A), \quad (\text{A.36})$$

*invariantes sob  $A$ , com as seguintes propriedades.*

*$\mathcal{H}_{\text{pp}}(A)$  possui uma BON de auto-vetores de  $A$ ;*

*$\mathcal{H}_{\text{ac}}(A)$  possui uma BON contínua de auto-vetores generalizados de  $A$ ; mais precisamente: Existe uma família de vetores generalizados sobre algum subespaço denso  $\mathcal{D} \subset \mathcal{H}_{\text{ac}}(A)$*

$$\{\chi_{k,j} \in \mathcal{D}', k \in \Omega, j = 1, \dots, d(k)\}$$

*onde  $\Omega$  é um subconjunto de  $\mathbb{R}^n$  para algum  $n$ , tal que para todo  $\psi \in \mathcal{D}$  vale*

$$\psi = \int_{\Omega} \sum_{j=1}^{d(k)} (\chi_{k,j}, \psi) \chi_{k,j} d^n k \quad (\text{A.37})$$

*no sentido da Eq. (A.30), e tal que vale  $A\chi_{k,j} = \lambda(k) \cdot \chi_{k,j}$  no sentido da Eq. (A.35).*

*Finalmente, em  $\mathcal{H}_{\text{sc}}(A)$  existe uma BON “generalizada” de auto-vetores generalizados, onde a medida  $d^n k$  em (A.37) é substituída por uma medida  $d\mu(k)$  que é singular contínua [10].*

Os índices (pp, ac, sc) se referem à medida espectral do operador  $A$  [10]: pp = “pure point”, ac = “absolutamente contínuo”, sc = “singular contínuo”.

O número  $d(k)$  é a multiplicidade do auto-valor generalizado  $\lambda(k)$ . O conjunto dos auto-valores de  $A|_{\mathcal{H}_{\text{pp}}}$  é o chamado *espectro discreto* de  $A$  (!!), e o conjunto dos números  $\lambda(k)$ ,  $k \in \Omega$ , é o chamado *espectro contínuo*.

Vale mencionar que no caso do Hamiltoniano  $H$ , o espaço  $\mathcal{H}_{\text{pp}}(H)$  coincide com os estados ligados e  $\mathcal{H}_{\text{ac}}(H)$  com os estados de espalhamento, veja Teorema 10 na página 29.

Os operadores de nosso interesse na MQ não possuem espectro “singular contínuo”, ou seja, o subespaço  $\mathcal{H}_{\text{sc}}(A)$  é ausente. Neste caso,  $\psi$  e  $A\psi$  podem ser escritos como

$$\psi = \sum_i (\varphi_i, \psi) \varphi_i + \int_{\Omega} \sum_{j=1}^{d(k)} (\chi_{k,j}, \psi) \chi_{k,j} d^n k \quad (\text{A.38})$$

$$A\psi = \sum_i \lambda_i (\varphi_i, \psi) \varphi_i + \int_{\Omega} \sum_{j=1}^{d(k)} \lambda(k) (\chi_{k,j}, \psi) \chi_{k,j} d^n k. \quad (\text{A.39})$$

(Aqui,  $\varphi_i$  e  $\lambda_i$  são os auto-vetores e auto-valores,  $A\varphi_i = \lambda_i \cdot \varphi_i$ )<sup>34</sup> O primeiro termo (“ $\sum_i \dots$ ”) é a componente contida em  $\mathcal{H}_{\text{pp}}(A)$  e o segundo termo (“ $\int_{\Omega} \dots$ ”) é a componente contida em  $\mathcal{H}_{\text{ac}}(A)$ .

<sup>33</sup>Escrevemos  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2$  se  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$  e  $\mathcal{H}_1 \perp \mathcal{H}_2$ .

<sup>34</sup>Permitimos o caso de degenerescência, i.e., diferentes auto-vetores podem ter o mesmo auto-valor,  $\lambda_i = \lambda_j$  para  $i \neq j$ .

O domínio de  $A$ , no qual  $A$  é auto-adjunto, é dado por

$$\text{dom}(A) = \left\{ \psi \mid \sum_i \lambda_i^2 |(\varphi_i, \psi)|^2 + \int_{\Omega} \sum_{j=1}^{d(k)} \lambda(k)^2 |(\chi_{k,j}, \psi)|^2 d^n k < \infty \right\}. \quad (\text{A.40})$$

**Lemma 18** *O espectro de um operador auto-adjunto é real.*

*Comprovante.* Vamos considerar o caso de um espectro puramente contínuo, sem degenerescência. A relação de completeza (A.29) implica as duas equações

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

(Na primeira linha escrevemos  $(\chi_k, A\phi) = (\chi_k, A^*\phi) = \overline{\lambda(k)} (\chi_k, \phi)$  pois  $A = A^*$  e  $\chi_k$  é um auto-vetor generalizado no sentido da Eq. (A.35). Na segunda linha escrevemos  $\overline{(\chi_k, A^*\psi)} = \overline{\lambda(k) (\chi_k, \psi)} = \lambda(k) \overline{(\chi_k, \psi)}$ .) Como  $A$  é auto-adjunto, as duas linhas coincidem, implicando em  $\overline{\lambda(k)} = \lambda(k)$  para todo  $k \in \Omega$ .  $\square$

**Cálculo funcional.** Seja  $\hat{A}$  um operador auto-adjunto em  $\mathcal{H}$  e  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$  uma função mensurável [13]. Então define-se o operador  $f(\hat{A})$  pela seguinte maneira: Seja  $\{\varphi_i, \chi_{k,j}\}$  uma BON generalizada de auto-vetores (generalizados) cuja existência foi afirmada no teorema espectral. O domínio de  $f(\hat{A})$  é dado por

$$D(f(\hat{A})) := \left\{ \phi \in \mathcal{H} : \underbrace{\sum_i |f(\lambda_i)|^2 |(\varphi_i, \phi)|^2 + \int_{\Omega} \sum_j |f(\lambda(k))|^2 |(\chi_{k,j}, \phi)|^2 d^n k}_{< \infty} \right\}.$$

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

$$f(\hat{A})\phi := \sum_i f(\lambda_i) (\varphi_i, \phi) \varphi_i + \int_{\Omega} \sum_j f(\lambda(k)) (\chi_{k,j}, \phi) \chi_{k,j} d^n k$$

no sentido da Eq. (A.30). (Exemplo:  $A^{-1}$ !) Observamos que vale

$$(\psi, f(\hat{A})\psi) = \sum_i f(\lambda_i) |(\varphi_i, \psi)|^2 + \int_{\Omega} \sum_j f(\lambda(k)) |(\chi_{k,j}, \psi)|^2 d^n k \quad (\text{A.41})$$

se  $\|\psi\| = 1$ . Um fato importante é que a aplicação  $f \mapsto f(\hat{A})$  é um isomorfismo de álgebras involutivas: Em particular, vale

$$(f \cdot g)(\hat{A}) = f(\hat{A})g(\hat{A}), \quad \bar{f}(\hat{A}) = (f(\hat{A}))^*, \quad 1(\hat{A}) = \mathbf{1}, \quad (\text{A.42})$$

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:  $1(x) = 1$ .

**As projeções espectrais.** Como segundo exemplo, aplicamos o cálculo funcional à função característica  $c_I$ : Para um intervalo  $I \subset \mathbb{R}$  seja (veja rodapé 21)

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

Como esta função satisfaz  $c_I \cdot c_I = c_I = \overline{c_I}$ , a Eq. (A.42) implica que para um dado operador auto-adjunto  $\hat{A}$  vale

$$c_I(\hat{A}) c_I(\hat{A}) = c_I(\hat{A}) = c_I(\hat{A})^*. \quad (\text{A.43})$$

Isto significa justamente que o operador  $c_I(\hat{A})$  é uma projeção ortogonal.<sup>35</sup> Ele é chamado a *projeção espectral* do operador  $\hat{A}$  para o intervalo  $I$ . Se  $\{\varphi_i, \chi_{k,j}\}$  é uma BON generalizada de auto-vetores (generalizados) de  $\hat{A}$ , temos explicitamente

$$c_I(\hat{A})\psi = \sum_{i:\lambda_i \in I} (\varphi_i, \psi) \varphi_i + \int_{k:\lambda(k) \in I} \sum_{j=1}^{d(k)} (\chi_{k,j}, \psi) \chi_{k,j} d^n k.$$

Pela Eq. (A.41) temos, se  $\|\psi\| = 1$ ,

$$(\psi, c_I(\hat{A})\psi) = \sum_{i:\lambda_i \in I} |(\varphi_i, \psi)|^2 + \int_{k:\lambda(k) \in I} \sum_{j=1}^{d(k)} |(\chi_{k,j}, \psi)|^2 d^n k. \quad (\text{A.44})$$

**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>36</sup> para todo  $t$ , e a família  $t \mapsto U_t$  satisfaz a propriedade

$$U_t U_s = U_{t+s}, \quad U_0 = \mathbf{1}. \quad (\text{A.45})$$

Mais importante, ela satisfaz a EDO

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_t = \hat{H} U_t. \quad (\text{A.46})$$

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

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi_t = \hat{H} \psi_t, \quad (\text{A.47})$$

com condição inicial  $\psi_0 = \phi$ .

<sup>35</sup>Uma *projeção* é um operador  $P$  com  $P^2 = P$ . ( $P^2 := P \circ P$ .) Uma *projeção orthogonal* é uma projeção hermitiana.

<sup>36</sup>Demonstração: A Eq. (A.45) implica que  $(U_t)^{-1} = U_{-t} \equiv e^{it\hat{H}/\hbar}$ . Mas isso é  $(U_t)^*$ !

### A.3 Princípios da MQ.

1. A cada sistema corresponde (não-unicamente) um espaço de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Os estados puros correspondem, bijetivamente, 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. 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. (A.3), 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>37</sup> Esta probabilidade é dada por

$$P_\psi(A \in I) = (\psi, c_I(\hat{A})\psi) \|\psi\|^{-2}. \quad (\text{A.48})$$

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 (A.47).

**Observações.** *i)* A especificação “bijetivamente” 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.

*iii)* A fórmula (A.48) para probabilidades se lê explicitamente como seguinte. Supomos que o espectro do operador  $\hat{A}$  é puramente discreto,  $\{\lambda_1, \lambda_2, \dots\}$ , com degenerescência:

$$\hat{A}\varphi_{\nu,i} = \lambda_\nu \cdot \varphi_{\nu,i}, \quad i = 1, \dots, d_\nu.$$

Neste caso, a probabilidade de encontrar um valor no intervalo  $I$  num estado  $\psi$  normalizado é dada por

$$P_\psi(A \in I) = (\psi, c_I(\hat{A})\psi) = \sum_{\nu: \lambda_\nu \in I} \sum_{i=1}^{d_\nu} |(\varphi_{\nu,i}, \psi)|^2. \quad (\text{A.49})$$

(A primeira equação é (A.48), e a segunda é (A.44).) Em particular, a probabilidade de encontrar o valor  $\lambda_\nu$  é  $\sum_{i=1}^{d_\nu} |(\varphi_{\nu,i}, \psi)|^2$ .

<sup>37</sup>Observe que esta probabilidade coincide como o valor esperado da observável  $c_I(A)$ , ver Eq. (A.3).

*iv)* Se  $A$  e  $B$  são observáveis compatíveis (ou seja, os operadores  $\hat{A}, \hat{B}$  comutam), a probabilidade *conjunta* de encontrar um valor de  $A$  no intervalo  $I$  e um valor de  $B$  no intervalo  $J$  é dada por

$$P_\psi(A \in I \wedge B \in J) = (\psi, c_I(\hat{A})c_J(\hat{B})\psi) \|\psi\|^{-2}. \quad (\text{A.50})$$

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. (A.48). 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 (A.43) da projeção espectral, e o fato que  $c_I(\hat{A})$  comuta com  $c_J(\hat{B})$ , verifica-se que a expressão acima coincide com Eq. (A.50).

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 (A.50) num estado  $\psi$  *normalizado* é dada por

$$P_\psi(A \in I \wedge B \in J) = \sum_{\nu: a_\nu \in I, b_\nu \in J} \sum_{i=1}^{d_\nu} |(\varphi_{\nu,i}, \psi)|^2. \quad (\text{A.51})$$

Aquí, os vetores  $\varphi_{\nu,i}$  são uma BON de auto-vetores simultâneos de  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$ :  $\hat{A}\varphi_{\nu,i} = a_\nu \cdot \varphi_{\nu,i}$ ,  $\hat{B}\varphi_{\nu,i} = b_\nu \cdot \varphi_{\nu,i}$ .

*v)* *Propriedades* são observáveis com apenas dois valores, 0 e 1. Elas são representadas por projeções 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>38</sup>:  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^D, d^D\mathbf{x})$ ,

$$(\hat{X}_j\psi)(\mathbf{x}) \doteq x_j\psi(\mathbf{x}) \quad (\text{operador de multiplicação}), \quad (\text{A.52})$$

$$\hat{P}_j\psi \doteq \frac{\hbar}{i}\partial_j\psi, \quad (\text{A.53})$$

$$\hat{H} \doteq \frac{\hat{\mathbf{P}} \cdot \hat{\mathbf{P}}}{2m^2} + V(\hat{\mathbf{X}}) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m^2}\Delta + V(\hat{\mathbf{X}}), \quad \text{ou seja,} \quad (\text{A.54})$$

$$(\hat{H}\psi)(\mathbf{x}) \doteq -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta\psi)(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}), \quad (\text{A.55})$$

<sup>38</sup>Chamada de “ $\{\mathbf{r}\}$  representation” em [4, 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 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  $\psi$  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>39</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 (A.53).

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 [4, II.C.3]

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

## B Construção do produto tensorial

Sejam  $U$  e  $V$  dois espaços unitários de dimensão finita, i.e, com produto escalar  $(\mathbf{u}, \mathbf{u}')$ . O *produto tensorial*  $U$  e  $V$ , em símbolos  $U \otimes V$ , é por definição o espaço das aplicações bilineares de  $U \times V$  em  $\mathbb{C}$ ,

$$U \otimes V \doteq \{U \times V \rightarrow \mathbb{C}, \text{ bilinear}\}, \quad (\text{B.1})$$

Dado  $\mathbf{u} \in U$ ,  $\mathbf{v} \in V$ , define-se o “produto tensorial”  $\mathbf{u} \otimes \mathbf{v} \in U \otimes V$  pela aplicação  $U \times V \rightarrow \mathbb{C}$  dada por

$$(\mathbf{u} \otimes \mathbf{v})(\mathbf{u}', \mathbf{v}') := (\mathbf{u}, \mathbf{u}') (\mathbf{v}, \mathbf{v}'). \quad (\text{B.2})$$

(Cuidado: No lado esquerdo,  $(\mathbf{u}', \mathbf{v}')$  denota o *par*, e no lado direito, o produto escalar!)

Um produto escalar em  $U \otimes V$  é definido por

$$(\mathbf{u} \otimes \mathbf{v}, \mathbf{u}' \otimes \mathbf{v}') := (\mathbf{u}, \mathbf{u}') (\mathbf{v}, \mathbf{v}'). \quad (\text{B.3})$$

<sup>39</sup>Chamada de “ $\{p\}$  representation” em [4, II.E.1]

Se  $U$  e/ou  $V$  tem dimensão *infinita* e os dois são completos (i.e., eles são espaços de Hilbert), o produto tensorial deles é definido como seguinte. Definem-se primeiro os produtos  $\mathbf{u} \otimes \mathbf{v}$  como aplicações bilineares  $U \times V \rightarrow \mathbb{C}$  pela equação (B.2). Depois define-se  $U \otimes_0 V$  como o espaço das combinações lineares (finitas) de elementos da forma  $\mathbf{u} \otimes \mathbf{v}$ , e  $U \otimes V$  como a completção de  $U \otimes_0 V$ . Vale o seguinte teorema [9, p. 52]:

**Teorema 19** *Se  $\{\varphi_i\}$  é uma BON (base ortonormal) em  $U$ , e  $\{\chi_j\}$  uma BON em  $V$ , então  $\{\varphi_i \otimes \chi_j\}$  é uma BON em  $U \otimes V$ .*

## References

- [1] H. Arfken, G. Weber, *Mathematical methods for physicists*, 6th ed., Elsevier (Academic Press), Amsterdam, 2005.
- [2] A. S. Barut and R. Raczka, *Theory of group representations and applications*, Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1980.
- [3] A. Bohm and M Gadella, *Dirac kets, Gamow vectors and Gel'fand triplets*, Lecture notes in Physics, vol. 348, Springer, 1969.
- [4] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum mechanics*, vol. 1, J. Wiley, 1977.
- [5] N. A. Lemos, *Convite à Física Matemática*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2013.
- [6] J. Mund, *Distribuições e Transformada de Fourier*, UFJF, 2021, Notas de aula.
- [7] ———, *Espaços de Hilbert, espectro, EDP's*, UFJF, 2021, Notas de aula.
- [8] ———, *Mecânica quântica I*, UFJF, 2021, Notas de aula.
- [9] M. Reed and B. Simon, *Methods of modern mathematical physics I*, Academic Press, New York, 1975.
- [10] ———, *Methods of modern mathematical physics I, II*, Academic Press, New York, 1975/1980.
- [11] ———, *Methods of modern mathematical physics II*, Academic Press, New York, 1980.
- [12] ———, *Methods of modern mathematical physics III*, Academic Press, New York, 1980.
- [13] W. Rudin, *Real and complex analysis*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- [14] J.R. Taylor, *Scattering theory: The quantum theory on nonrelativistic collisions*, John Wiley, 1972.