

4 Aplicações I

4.4 Solução analítica

Vamos retornar à Equação de Schrödinger e buscar uma solução analítica da Eq. 1 da seção 4.1.

Vimos que é conveniente expressá-la em termos da variável adimensional

$$z = 1/x_0 \cdot x = (\hbar/m\omega)^{-1/2} \cdot x = (m\omega/\hbar)^{1/2} \cdot x = (mK/\hbar^2)^{1/4} \cdot x$$

(usa-se muito a variável $\alpha := 1/x_0^2$).

Para o parâmetro da energia usamos $w = E/E_0$ com $E_0 = \hbar\omega/2$. Obtemos

$$\psi''(z) + (w - z^2) \cdot \psi(z) = 0 \quad (1)$$

Essa equação (veja Eq. 4 na seção 4.1) parece ser fácil a resolver, mas não é tão assim. Consideremos, primeiro, o caso de valores muito grandes de $|z|$, ou seja de $|x|$. Pois para qualquer valor finito da energia total E , podemos sempre encontrar um valor de x , o suficientemente grande, para poder fazer desprezível $w = E/E_0$ em comparação a z^2 . A Eq. 1 se torna, assim,

$$\psi''(z) = z^2 \cdot \psi(z), \quad |z| \rightarrow \infty \quad (2)$$

A solução geral dessa equação diferencial é

$$\psi(z) = A \exp(-z^2/2) + B \exp(z^2/2) \quad (3)$$

(Veja seção 2.1, Eq. 13). A e B são constantes arbitrárias.

Calculando as derivadas ψ' e ψ'' , podemos verificar que a Eq. 3 é uma solução da Eq. 2. Obtemos

$$\psi''(z) = A(z^2 - 1) \exp(-z^2/2) + B(z^2 + 1) \exp(z^2/2)$$

Como, para $|z| \rightarrow \infty$, isso é basicamente

$$\psi''(z) = z^2 (A \exp(-z^2/2) + B \exp(z^2/2)) = z^2 \cdot \psi(z)$$

o que satisfaz a Eq. 2 identicamente.

Já que as autofunções devem permanecer finitas quando $|z| \rightarrow \infty$, é evidente que, na Eq. 3, B deve ser zero. Portanto, a forma das autofunções para $|z|$ muito grande deve ser

$$\psi(z) = A \exp(-z^2/2), \quad |z| \rightarrow \infty \quad (4)$$

Para estender esta solução para incluir também pequenos valores de $|z|$, introduzimos a função $H(z)$ com a esperança de que a relação

$$\psi(z) = A \exp(-z^2/2) \cdot H(z) \quad (5)$$

vai produzir funções de onda aceitáveis sobre $-\infty < z < +\infty$.

Para determinar $H(z)$, calculamos

$$\psi'(z) = -A z \exp(-z^2/2) \cdot H(z) + A \exp(-z^2/2) \cdot H'(z)$$

$$\psi''(z) = A \exp(-z^2/2) (-H(z) + z^2 H(z) - 2z H'(z) + H''(z))$$

Substituindo $\psi(z)$ e $\psi''(z)$ na Eq. 1, obtemos

$$A \exp(-z^2/2) (-H(z) + z^2 H(z) - 2z H'(z) + H''(z)) +$$

$$+ w A \exp(-z^2/2) \cdot H(z) - A z^2 \exp(-z^2/2) \cdot H(z) = 0$$

Esta equação pode ser simplificada, dando a seguinte equação diferencial para a determinação de $H(z)$:

$$H''(z) - 2z H'(z) + (w - 1)H(z) = 0 \quad (6)$$

Eq. 6 chama-se de equação de Hermite (Charles H., 1822 - 1901).

A análise do oscilador quântico se reduz, então, à solução da Eq. 6. Para resolvê-la, utiliza-se a técnica das séries de potência na variável independente z . Isto é, supomos que

$$H(z) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m z^m = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \dots \quad (7)$$

Para determinar os coeficientes a_0, a_1, a_2, \dots substituímos (7) em (6). Nas derivadas calculamos os termos um a um

$$H'(z) = \sum_{1, \infty} m \cdot a_m \cdot z^{m-1} = 1 \cdot a_1 + 2 a_2 z + 3 a_3 z^2 + \dots$$

$$H''(z) = \sum_{2, \infty} (m-1) \cdot m \cdot a_m \cdot z^{m-2} = 1 \cdot 2 a_2 + 2 \cdot 3 a_3 z + 3 \cdot 4 a_4 z^2 + \dots$$

Após a substituição, a Eq. 6 toma a seguinte forma

$$\begin{aligned} & 1 \cdot 2 a_2 + 2 \cdot 3 a_3 z + 3 \cdot 4 a_4 z^2 + 4 \cdot 5 a_5 z^3 + \dots \\ & - 2 \cdot 1 a_1 z - 2 \cdot 2 a_2 z^2 - 2 \cdot 3 a_3 z^3 - \dots \\ & + (w-1) a_0 + (w-1) a_1 z + (w-1) a_2 z^2 + \dots = 0 \end{aligned}$$

Como isto deve ser válido para todos os valores de z , a soma dos coeficientes de cada potência de z deve anular-se.

Temos, então,

$$\begin{aligned} 1 \cdot 2 a_2 + (w-1) a_0 &= 0 \\ 2 \cdot 3 a_3 + (w-1-2 \cdot 1) a_1 &= 0 \\ 3 \cdot 4 a_4 + (w-1-2 \cdot 2) a_2 &= 0 \\ 4 \cdot 5 a_5 + (w-1-2 \cdot 3) a_3 &= 0 \quad (8) \end{aligned}$$

Em geral, temos para o coeficiente de z^m a relação

$$(m+1)(m+2) a_{m+2} + (w-1-2m) a_m = 0$$

ou

$$a_{m+2} = -\frac{(w-1-2m)}{(m+1)(m+2)} \cdot a_m \quad (9)$$

A relação (9) é uma relação de recorrência que nos permite calcular, sucessivamente, os coeficientes pares a_2, a_4, a_6, \dots em termos de a_0 , e os coeficientes ímpares a_3, a_5, a_7, \dots em termos de a_1 . Mas (9) não diz nada sobre os coeficientes a_0 e a_1 , eles são, até agora, indeterminados. Isso era, aliás, de esperar, pois a solução geral da equação diferencial de segunda ordem (6) deve conter duas constantes arbitrárias.

Isso significa que a solução geral contém duas séries independentes.

Se a_0 for igual a zero, a série (7) somente conterà termos ímpares, pois segundo a Eq. 9 teremos $a_2 = a_4 = a_6 = \dots = 0$. Se a_1 for zero, a série (7) somente constará de termos contendo potências pares, já que $a_3 = a_5 = \dots = 0$.

Mas, em ambos os casos, permanecerá um problema sério, pois ambas as séries que resultam com a_0 ou a_1 igual a zero se comportam como $\exp(z^2)$ para grandes valores de m . Isso podemos verificar, comparando (7) com a expansão da função $\exp(z^2)$ em série de potências:

$$\exp(z^2) = 1 + z^2 + z^4/2! + z^6/3! + \dots + z^m/(m/2)! + z^{m+1}/(m/2+1)! + \dots \quad (10)$$

Para poder fazer a comparação, temos de calcular para cada série a razão entre os coeficientes de potências sucessivas de z para m grande. Os coeficientes de (7) calculamos a partir da relação (9):

$$a_{m+2}/a_m = - (w - 1 - 2m)/[(m+1)(m+2)] \approx 2m/m^2 = 2/m \text{ para } m \text{ grande.}$$

A mesma razão obtemos para a série (10):

$$1/(m/2 + 1)! \cdot (m/2)!/1 = (m/2)!/[(m/2+1)(m/2)!] = 1/(m/2 + 1) \approx 1/m/2 = 2/m$$

Sabemos assim que os termos de alta potência de z na série de $\exp(z^2)$ podem diferir dos termos correspondentes na série *par* de $H(z)$ por apenas uma constante multiplicativa C . Eles podem diferir dos termos da série *ímpar* de $H(z)$ por z vezes outra constante C' . Para $|z| \rightarrow \infty$, os termos de potências baixas em z não são importantes na determinação do valor de qualquer dessas séries.

Concluimos que

$$H(z) = a_0 C \exp(z^2) + a_1 C' z \exp(z^2), \quad |z| \rightarrow \infty \quad (11)$$

Isso significa que a função de onda (5) se tornará infinita quando $|z| \rightarrow \infty$, o que não é aceitável para uma autofunção. Uma solução deste problema consta em *cortar* as séries, ou seja, procurar que os coeficientes a_m se tornam zero a partir de um certo índice m_{\max} .

Se para certo valor $n := m_{\max}$ o numerador da relação (9) é zero, ou seja, quando $w = 2n + 1$, todos os coeficientes a_{n+2}, a_{n+4}, \dots serão zero. Se isso ocorrer para $n = \text{par}$, tomamos $a_1 = 0$ para eliminar todas as potências ímpares de z na Eq. 7.

Por exemplo, supomos que o valor de w for tal que $w - 1 - 2m = 0$ para $n = 6$. Então escolhemos $a_1 = 0$ e a série (7) tomará a forma de um polinômio par de ordem seis

$$H_6(z) = a_0 + a_2 z^2 + a_4 z^4 + a_6 z^6 \quad (12)$$

Os coeficientes a_2 , a_4 e a_6 determinamos por meio de (9) em termos de a_0 . Veja os exemplos mais adiante.

Se o valor de w for tal que $w - 1 - 2m = 0$ para $n = \text{ímpar}$, p. ex. $m_{\text{max}} = n = 7$, tomamos $a_0 = 0$ e $H(z)$ será um polinômio de potências ímpares de z :

$$H_7(z) = a_1z + a_3z^3 + a_5z^5 + a_7z^7 \quad (13)$$

(12) e (13) são chamados polinômios de Hermite de ordem $n = m_{\text{max}}$.

Vemos, então, que podemos obter autofunções aceitáveis para tais valores de w que cumprem à relação

$$w = 2n + 1 \quad (14)$$

$n =$ potência mais alta no polinômio $H_n(z)$.

Além disso, deve-se tomar em conta que

$$a_0 = 0, \text{ se } n = 1, 3, 5, \dots$$

$$a_1 = 0, \text{ se } n = 0, 2, 4, \dots$$

Tal escolha de w fará com que a série $H(z)$ termine no n -ésimo termo. As autofunções correspondentes a $H_n(z)$ são, confira Eq. 5,

$$\psi_n(z) = A_n \cdot e^{-z^2/2} \cdot H_n(z) \quad (15)$$

Utilizando a definição $w := E/E_0 = 2E/\hbar\omega$, vemos que a restrição de valores possíveis de w é equivalente a uma restrição em valores possíveis da energia total:

$$E_n = (n + 1/2) hf, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (16)$$

Estes são os níveis de energia (autovalores) de uma partícula num potencial de oscilador harmônico simples.

$$f = (2\pi)^{-1} (K/m)^{1/2} = \text{freqüência de oscilação clássica.}$$

O espectro de valores de energia (16) é discreto e distinto, assim, do espectro contínuo permitido por la mecânica clássica.

Exemplos:

Calculemos os primeiros polinômios de Hermite.

1. $H_0(z)$

$n = 0$, $w = 2n + 1 = 1$, $n = \text{par} \rightarrow a_1 = 0$ e $a_0 = \text{arbitrário}$.

De acordo com a relação (9) temos

$$a_2 = - (1-1-2 \cdot 0)/(0+1)(0+2) \cdot a_0 = 0 \cdot a_0 = 0 \rightarrow a_4 = a_6 = \dots = 0$$

Com $a_1 = 0$ obtemos da rel. (9) $a_3 = 0$ e $a_5 = a_7 = \dots = 0$

Então, $H_0(z) = a_0$, sendo o valor de a_0 arbitrário, p. ex. $a_0 = 1$.

Os valores de a_0 e a_1 podemos determinar por meio da normalização das autofunções (15).

2. $H_1(z)$

$n = 1$, $w = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, $n = \text{ímpar} \rightarrow a_0 = 0$ e $a_1 = \text{arbitrário}$.

$$a_3 = - (3-1-2 \cdot 1)/(1+1)(1+2) \cdot a_1 = 0 \cdot a_1 = 0 \text{ e } a_5 = a_7 = \dots = 0$$

Já que $a_0 = 0$, obtemos da rel. (9) $a_2 = 0$ e $a_4 = a_6 = \dots = 0$

Então, $H_1(z) = a_1 \cdot z$, por ex. $a_1 = 2$

3. $H_2(z)$

$n = 2$, $w = 5$, $n = \text{par} \rightarrow a_1 = 0$ e $a_0 = \text{arbitrário}$

$$a_2 = - (5-1-2 \cdot 0)/(0+1)(0+2) \cdot a_0 = -2 \cdot a_0$$

$$H_2(z) = a_0 + 0 \cdot z - 2 \cdot a_0 \cdot z^2 = a_0(1 - 2 \cdot z^2) = 4z^2 - 2 \text{ para } a_0 = -2$$

4. $H_3(z)$

$n = 3$, $w = 7$, $n = \text{ímpar} \rightarrow a_0 = 0$ e $a_1 = \text{arbitrário}$

$$a_3 = - (7-1-2 \cdot 1)/2 \cdot 3 \cdot a_1 = - 2/3 \cdot a_1; a_2 = 0$$

$$H_3(z) = 0 + a_1 \cdot z + 0 \cdot z^2 - 2/3 \cdot a_1 \cdot z^3 = a_1(z - 2/3 \cdot z^3) = 8z^3 - 12z \text{ para } a_1 = -12$$

Todos os polinômios de Hermite podemos calcular com a seguinte fórmula de recorrência (veja Eq. (23) da seção 4.2 e a próxima seção 4.5)

$$H(n,z) = 2z H(n-1,z) - 2(n-1) H(n-2,z) \quad (17)$$

$$\text{com } H(0,z) = 1 \text{ e } H(1,z) = 2z$$

Por exemplo:

$$H(2,z) = 2z \cdot 2z - 2(2-1) \cdot 1 = 4z^2 - 2$$

$$H(3,z) = 2z \cdot (4z^2 - 2) - 2 \cdot 2 \cdot 2z = 8z^3 - 12z \text{ etc.}$$

Com estas funções e com os fatores de normalização $A_n = (2^n \cdot n! \cdot \pi^{1/2})^{-1/2}$ obtemos para as autofunções do oscilador harmônico simples

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n(z)|^2 dz = 1,$$

onde $\psi_n(z) = A_n \cdot H_n(z) \cdot \exp(-z^2/2)$, veja Eq. 15.

Por exemplo:

$$\int |\psi_3(z)|^2 dz = A_3^2 \cdot \int (8z^3 - 12z)^2 \cdot \exp(-z^2) \cdot dz = 1,$$

onde $\psi_3(z) = A_3 \cdot (8z^3 - 12z) \cdot \exp(-z^2/2)$.

Com a substituição $z = x/x_0$ podemos escrever as autofunções em termos de x

$$\psi_n(x) = x_0^{-1/2} \cdot A_n \cdot \exp(-z^2/2) \cdot H_n(z) \rightarrow \int |\psi_n(x)|^2 \cdot dx = 1$$

As integrais que se devem avaliar são da forma $\int_{0,\infty} x^n e^{-ax} dx = \Gamma(n+1)/a^{n+1}$ para $a > 0$ e $n > -1$. A função Gama foi introduzido no curso de Mecânica, 7.3.2. Compare também com D.S.Saxon, Elementary Quantum Mechanics, Appendix 1.

4.4.1 Propriedades dos Polinômios de Hermite

Alguns autores definem os polinômios de Hermite de uma maneira um pouco diferente, empregando a fórmula de Rodrigues que é uma ferramenta muito útil no estudo das propriedades dos polinômios de Hermite.

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2} \quad (\text{Fórmula de Rodrigues}) \quad (1)$$

A Eq. 1 pode ser usada para calcular a integral de normalização.

Outra definição dos polinômio de Hermite é a série

$$H_n(z) = (2z)^n - n(n-1)(2z)^{n-2}/1! + n(n-1)(n-2)(n-3)(2z)^{n-4}/2! + \dots \quad (2)$$

Diferenciando (2) termo a termo, obtemos

$$dH_n(z)/dz = 2n\{(2z)^{n-1} - (n-1)(n-2)(2z)^{n-3}/1! = \dots\} = 2n H_{n-1}(z) \quad (n \geq 1) \quad (3)$$

Diferenciando outra vez, resulta

$$d^2H_n(z)/dz^2 = 2n dH_{n-1}(z)/dz = 2n[2(n-1)] H_{n-2}(z) = 4n(n-1) H_{n-2}(z) \quad (4)$$

Substituindo (2), (3) e (4) na equação diferencial de Hermite (Eq. 6 de 4.4)

$$d^2u/dz^2 - 2zdu/dz + 2nu = 0$$

obtemos $4n(n-1)H_{n-2}(z) - 2z \cdot 2nH_{n-1}(z) + 2n H_n(z) = 0$ ou

$$H_n(z) = 2z H_{n-1}(z) - 2(n-1) H_{n-2}(z) \quad (5)$$

Esta fórmula de recorrência aplicamos já várias vezes.

Agora vamos demonstrar que as funções $H_n(z) \exp(-z^2/2)$ formam sobre $(-\infty, +\infty)$ um conjunto ortogonal (dito de outra forma: os polinômios de Hermite são ortogonais no intervalo $(-\infty, +\infty)$ com relação a $\exp(-z^2/2)$). Isso quer dizer que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} H_n(z) H_m(z) dz = 2^n n! \sqrt{\pi} \cdot \delta_{mn} \quad (6)$$

Esta expressão foi mencionada como Eq. 24 da seção 4.2 da lição anterior.

Demonstração:

1. Usando Eq. 1 obteremos para $m \neq n$

$$(-1)^n \int H_m H_n \exp(-z^2) dz = (-1)^{2n} \int H_m d^n \exp(-z^2)/dz^n dz = \int H_m d^n \exp(-z^2)/dz^n dz, \text{ já que } (-1)^{2n} = 1.$$

Integrando por partes, obtemos

$$(-1)^n \int H_m H_n \exp(-z^2) dz = \int H_m d^n \exp(-z^2)/dz^n dz = H_m d^{n-1} \exp(-z^2)/dz^{n-1} \Big|_{-\infty, +\infty} - \int dz \cdot dH_m/dz \cdot d^{n-1} \exp(-z^2)/dz^{n-1} \quad (7)$$

A expressão $d^{n-1} \exp(-z^2)/dz^{n-1} \Big|_{-\infty, +\infty}$ é zero, já que $\exp(-z^2)$ e todas as suas derivadas são zero para $z = \pm \infty$, pois $d^{n-1} \exp(-z^2)/dz^{n-1} = -H_{n-1}(z) \exp(-z^2)$.

(Na segunda integral escolhemos $u := H_m$ e $dv := d^n \exp(-z^2)/dz^n dz$, na última integral tomamos $du = dH_m = dz dH_m/dz$ e $v := d^{n-1} \exp(-z^2)/dz^{n-1}$)

Substituindo dH_m/dz por $2mH_{m-1}$ na Eq. 7, usando Eq. 1 ou Eq. 3, obtemos

$$(-1)^{2n} \int H_m H_n \exp(-z^2) dz = (-1)^{n+1} \int 2m H_{m-1} \cdot d^{n-1} \exp(-z^2)/dz^{n-1} \cdot dz, \text{ ou seja}$$

$$\int H_m H_n \exp(-z^2) dz = (-1)^{n+1} 2m \int H_{m-1} \cdot d^{n-1} \exp(-z^2)/dz^{n-1} \cdot dz.$$

Repetindo a integração por partes, obtemos finalmente

$$\int H_m H_n \exp(-z^2) dz = (-1)^{n+m} 2^m m! \int H_0(z) \cdot d^{n-m} \exp(-z^2)/dz^{n-m} \cdot dz$$

$$= (-1)^{n+m} 2^m m! [d^{n-m-1} \exp(-z^2)/dz^{n-m-1}]_{-\infty, +\infty} = 0 \quad (8)$$

Agora $m = n$:

$$\int [H_n(z)]^2 \exp(-z^2) \cdot dz = \int H_n(z) (-1)^n d^n \exp(-z^2)/dz^n \cdot dz$$

$$= (-1)^n H_n(z) d^{n-1} \exp(-z^2)/dz^{n-1} \Big|_{-\infty, +\infty} + (-1)^{n-1} \int dH_n(z)/dz \cdot d^{n-1} \exp(-z^2)/dz^{n-1} \cdot dz$$

O termo $(-1)^n H_n(z) d^{n-1} \exp(-z^2)/dz^{n-1} \Big|_{-\infty, +\infty}$ é zero.

Podemos outra vez substituir dH_n/dz por $2nH_{n-1}$ e repetir a integração por partes (n-1) mais vezes, obtendo

$$\int_{-\infty, +\infty} [H_n(z)]^2 \exp(-z^2) \cdot dz = 2^n n! \int_{-\infty, +\infty} \exp(-z^2) dz = 2^n n! \sqrt{\pi} \quad (9)$$

Temos, assim, comprovado que as funções $\{\psi_n\} = \{ (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2} H_n(z) \exp(-z^2/2) \}$ formam um conjunto normalizado e ortogonal.

Por meio da Eq. 5, que podemos escrever, substituindo n por n+1, na forma

$$z H_n = n H_{n-1} + 1/2 \cdot H_{n+1} \quad (10)$$

podemos comprovar que o valor esperado $\langle z \rangle$ de z é zero

$$\int_{-\infty, +\infty} H_n(z) z H_n(z) \exp(-z^2) dz = 0, \quad (11)$$

pois $\int_{-\infty, +\infty} \exp(-z^2) H_n(z) [n H_{n-1}(z) + 1/2 H_{n+1}(z)] dz =$

$= n \int \exp(-z^2) H_n(z) H_{n-1}(z) dz + 1/2 \cdot \int \exp(-z^2) H_n(z) H_{n+1}(z) dz = 0$, já que ambas as integrais são -veja Eq. 8- zero.

Multiplicando Eq. 10 por z, podemos deduzir

$$z^2 H_n = n z H_{n-1} + 1/2 z H_{n+1} = n[(n-1) H_{n-2} + 1/2 H_n] + 1/2 [(n+1) H_n + 1/2 H_{n+2}]$$

e o valor esperado de z^2 será (sendo $\alpha = x_0^{-2}$)

$$\langle z^2 \rangle = \alpha^{-3/2} (\alpha/\pi)^{1/2} / 2^n n! \cdot \int_{-\infty, +\infty} H_n(z) z^2 H_n(z) \exp(-z^2) dz$$

Já que somente os termos em H_n contribuem, a integral tornará

$$\langle z^2 \rangle = \alpha^{-3/2} (\alpha/\pi)^{1/2} / 2^n n! \cdot (n+1/2) \int_{-\infty, +\infty} [H_n(z)]^2 \exp(-z^2) dz = (n+1/2)/\alpha, \text{ ou seja}$$

$$\langle z^2 \rangle = (n + 1/2) \cdot \hbar/m\omega = (n + 1/2) \cdot \hbar\omega/m\omega^2 \quad (12)$$

Isso podemos escrever como $\langle z^2 \rangle = E/K$ ou $E = K\langle z^2 \rangle$ com $K = m\omega^2$. Classicamente temos $E = K/2 \cdot A^2$, Eq. 18 em 4.2.2, de modo que as relações para a energia vem dadas por expressões parecidas. Veja o exemplo final na seção 4.3 da lição anterior. (Os pontos de retorno dum oscilador clássico são dados por $U(x) = E$, ou seja eles ficam em $x = \pm A = \pm \sqrt{2E/K}$. Um oscilador quântico pode transgredir os limites $\pm A$, como vimos na figura 4 na seção 4.2. A probabilidade para este processo vamos calcular no parágrafo 4.4.3

4.4.2 OHS e probabilidade de transição

Considere as oscilações de um OHS quântico carregado (p. ex. um elétron). Já que o sistema quântico tem um momento de dipolo elétrico, haverá emissão de radiação (fóton). (O tipo de emissão mais simples é a da radiação dipolar elétrico, que, classicamente, resulta da oscilação harmônica de uma carga. Se um oscilador clássico com carga efetua uma oscilação harmônica simples com frequência angular ω , ele emite ou absorve radiação da mesma frequência ω . Estamos, aqui, tratando o análogo quântico da emissão dipolar.)

Já na seção 4.3 da lição anterior falamos da emissão e absorção de moléculas e vimos que somente são permitidas mudanças entre estados com câmbios do número quântico por $\Delta n = \pm 1$. Esta *regra de seleção* podemos agora comprovar analiticamente para o sistema OHS, cujas autofunções acabamos de determinar.

O momento de dipolo elétrico se define pela relação

$$e \langle x \rangle = e \int_{-\infty, +\infty} x |\psi(x,t)|^2 dx \quad (13)$$

(Num estado estacionário temos $|\psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$ e não pode haver radiação.)

Um sistema radiante corresponde à situação onde $\psi(x,t)$ é dada por uma superposição de estados estacionários. Escolhemos os números quânticos n e n' para construir a superposição

$$\Psi(x,t) = c\psi_n(x)e^{-iE_n t/\hbar} + c'\psi_{n'}(x)e^{-iE_{n'} t/\hbar} \quad (14)$$

A função de onda é uma mistura de funções de onda associadas a dois estados quânticos, correspondentes a dois níveis de energia E_n e $E_{n'}$. Vamos supor que $E_n > E_{n'}$. A Eq. 14 é a descrição de um *estado transitório*, pois a função de onda (14) descreve probabilidades simultâneas para encontrar o sistema em estados de energias diferentes, ou seja (14) descreve um sistema quântico em transição entre os estados n e n' . O sistema tem, metaforicamente dito, um pé no estado n e outro pé no estado n' .

Antes da transição, o coeficiente c é igual a um e c' é zero. Durante a transição, estes coeficientes mudam com o tempo, mantendo a soma de $|c|^2$ e $|c'|^2$ igual a 1. Após da transição, temos $c = 0$ e $c' = 1$ e o sistema encontra-se outra vez num estado estacionário de onde emissão dipolar é impossível.

Durante a transição, a densidade de probabilidade na Eq. 13 consta de partes dependentes e independentes do tempo, pois calculando $|\psi(x,t)|^2$ obtemos

$$e \langle x \rangle = c^*c \int x |\psi_n|^2 dx + c'^*c' \int x |\psi_{n'}|^2 dx \quad (a) \quad (15)$$

$$+ c^*c' \int x \psi_n^* \psi_{n'} dx \exp(i(E_n - E_{n'})t/\hbar) \quad (b)$$

$$+ cc'^* \int x \psi_{n'} \psi_n^* dx \exp(-i(E_n - E_{n'})t/\hbar) \quad (c)$$

$$= c^*c' D_0 e^{i\omega t} + (c^*c' D_0 e^{i\omega t})^* \quad (d)$$

O termo (c) é o complexo conjugado de (b). Introduzimos $\omega = (E_n - E_{n'})/\hbar$ e a grandeza

$$D_0 = e \int_{-\infty, +\infty} \psi_n^* \psi_{n'} dx \quad (16)$$

(Obtivemos (15) por meio da regra para números complexos

$$|a + b|^2 = (a + b)(a + b)^* = (a + b)(a^* + b^*) = aa^* + bb^* + ba^* + ab^*)$$

Já que a soma dum número e do seu complexo conjugado é duas vezes a parte real do número, podemos escrever para o momento de dipolo elétrico

$$e \langle x \rangle = 2 \operatorname{Re}[(c^*c') \cdot D_0 \cdot e^{i\omega t}] \quad (17)$$

Esta equação é o análogo quântico do dipolo radiante da eletrodinâmica clássica. O primeiro fator, c^*c' , varia só lentamente com o tempo e somente é diferente de zero durante a transição quando ambos os coeficientes c^* e c' são não-zero. O fator D_0 determina a intensidade da radiação e é chamado de "overlap integral" (integral da sobreposição). A parte real do último fator, ou seja $\cos(\omega t)$, oscila com a frequência $\omega = (E_n - E_{n'})/\hbar$, que é a frequência do fóton emitido.

O seguinte extrato dum carta de E. Rutherford a Niels Bohr do ano 1913 mostra a dificuldade que se tem quando se quer descrever um processo quântico com termos e imagens da física clássica:

There appears to me one grave difficulty in your hypothesis, which I have no doubt you fully realise, namely, how does an electron decide what frequency it is going to vibrate at when it passes from one stationary state to the other? It seems to me that you would have to assume that the electron knows beforehand where it is going to stop.

O cálculo das integrais na expressão de $e \langle x \rangle$ é normalmente muito envolvido, mas para o oscilador harmônico simples temos já tudo calculado e é só usar os resultados do parágrafo anterior.

Lembre-mos que as autofunções deste modelo são escritas em termos dos polinômios de Hermite como $H_n(z) \exp(-z^2/2)$. A integral $\int_{-\infty,+\infty} \psi_{n'}(x) x \psi_n(x) dx$ é proporcional a $\int_{-\infty,+\infty} H_{n'}(z) z H_n(z) \exp(-z^2) dz$. Aplicando a fórmula de recorrência (5), podemos escrever

$$H_{n+1}(z) - 2zH_n(z) + 2nH_{n-1}(z) = 0 \quad (18)$$

Substituindo $zH_n(z)$, chegamos, com $z = (mK/\hbar^2)^{1/4} \cdot x$, às integrais

$$\int \psi_{n'}(x) \psi_{n+1}(x) dx + 2n \int \psi_{n'}(x) \psi_{n-1}(x) dx$$

(as funções ψ_n são reais, por isso faltam as *).

As integrais são zero para $n' \neq n+1$ e $n' \neq n-1$, já que as autofunções são ortogonais.

Daqui resulta que transições dipolares somente são possíveis para

$$n' = n \pm 1 \quad (19)$$

$n + 1$ para absorção, $n - 1$ para emissão. (19) = *regra de seleção*.

Então, somente pode haver transições entre níveis adjacentes. Sendo os níveis de energia do OHS todos separados por $\hbar\omega$, a energia dos fótons é $E = \hbar\omega$ em todas as transições dipolares. É claro que não pode haver emissão desde o estado fundamental, pois não há nenhum estado de menor energia com o qual o estado fundamental se pode misturar para formar uma função de onda da forma (13).

Resumo:

No caso do OHS com carga e , só existem transições entre níveis cujos números quânticos n diferem de uma unidade.

No caso duma partícula carregada numa caixa, ver seção 2.2, obtemos como regra de seleção que $n + n' = \text{par}$, e o momento dipolar será

$$e \langle x \rangle = 8eL/\pi^2 (n n'/(n^2 - n'^2)) \quad (20)$$

D. Rapp, *Quantum Mechanics*, Holt, Rinehart and Winston, 1971, p. 504

4.4.3 O estado fundamental do OHS

Sobre o estado fundamental do oscilador harmônico simples pode-se falar muito. Já em 4.2.1 da lição 4 foi calculado o valor esperado da energia potencial: $\langle U_0 \rangle = \hbar\omega/4$. O cálculo não foi pormenorizado, por isso vamos dedicar aqui alguns minutos a este assunto.

Começemos com a autofunção do estado fundamental do OHS

$$\psi_0(z,t) = \psi_0(z) \exp(-iE_0t/\hbar) = \pi^{-1/4} \exp(-z^2/2) \cdot \exp(-iE_0t/\hbar) \quad (21)$$

O operador da energia potencial é, veja 4.2.1, Eq. (12), $U_{op} = \hbar\omega/2 \cdot z^2$. Então

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \int_{-\infty, +\infty} \psi_0^* \cdot \hbar\omega/2 z^2 \cdot \psi_0 dz \\ &= \hbar\omega/(2\sqrt{\pi}) \int_{-\infty, +\infty} \exp(-z^2/2) z^2 \exp(-z^2/2) dz \\ &= \hbar\omega/(2\sqrt{\pi}) \int_{0, +\infty} \exp(-z^2) z^2 dz = \hbar\omega/(2\sqrt{\pi}) \cdot 2 \cdot \sqrt{\pi}/4, \text{ ou seja} \\ \langle U \rangle &= \langle E_p \rangle = \hbar\omega/4 = E_0/2 \quad (22) \end{aligned}$$

Usamos a fórmula

$$\int_{-\infty, +\infty} z^2 \exp(-a^2 z^2) dz = 2 \int_{0, +\infty} z^2 \exp(-a^2 z^2) dz = 1/(2a^3) \cdot \sqrt{\pi}, \quad a > 0 \quad (23)$$

Isso é válido, já que o integrando é uma função par.

Logo precisamos também da seguinte fórmula

$$\int_{-\infty, +\infty} \exp(-a^2 z^2) dz = 2 \int_{0, +\infty} \exp(-a^2 z^2) dz = 1/(2a) \cdot \sqrt{\pi}, \quad a > 0 \quad (24)$$

Para avaliar a integral $J = \int_{0, +\infty} \exp(-x^2) dx$, podemos transformá-la primeiro numa integral de área (note que o valor de uma integral não depende do nome da variável do integrando)

$$J^2 = \int_{0, +\infty} \exp(-x^2) dx \cdot \int_{0, +\infty} \exp(-y^2) dy = \iint_{1. \text{ quadrante}} \exp(-(x^2+y^2)) \cdot dx dy.$$

Agora usamos coordenadas polares

$$J^2 = \int_{0, \pi/2} d\theta \int_{0, +\infty} r dr \exp(-r^2) = \pi/2 \cdot (\exp(-r^2)/(-2))|_{0, +\infty} = \pi/4$$

O resultado final será: $J = 1/2 \cdot \sqrt{\pi} \quad (25)$.

Para calcular o valor esperado da energia cinética, podemos usar a fórmula (16) da seção 4.2 e obter $\langle E_k \rangle = \hbar\omega/4$. Mas será instrutivo calcular o operador de $E_k = p^2/2m$, utilizando o operador de p : $p_{op} = -i\hbar\partial/\partial x$, veja seção 3.1.

O operador de E_k será

$E_{k,op} = 1/2m \cdot (-i\hbar\partial/\partial x)^2$, onde o "quadrado" do operador p_{op} significa a aplicação de $p_{op}(p_{op})$ sobre uma função $f(x)$, ou seja

$p_{op}(p_{op} f(x)) = p_{op} (-i\hbar\partial f/\partial x) = -i\hbar\partial/\partial x (-i\hbar\partial f/\partial x) = -\hbar^2 \partial^2 f(x)/\partial x^2$. Por isso temos

$$E_{k,op} = -1/2m \cdot \hbar^2 \cdot \partial^2/\partial x^2 \quad (26)$$

Confira sobre p_{op}^2 também seção 3.3, exemplo 2.

(Mais adiante vamos falar sobre a importância de um operador ser *hermitiano*, pois todos os operadores da mecânica quântica devem ser hermitianos.)

O operador da energia cinética é o produto de uma constante real pelo operador p_{op}^2 . Como p_{op} é hermitiano, também cada potência de p_{op} será hermitiano. Sendo o produto de uma constante real por um operador hermitiano um novo operador hermitiano, podemos concluir que $E_{k,op}$ é um operador hermitiano.)

O valor esperado de E_k será então

$$\langle E_k \rangle = -\hbar^2/2m x_0^2 \int_{-\infty, +\infty} \psi_0^* \partial^2 \psi_0 / \partial z^2 dz$$

onde utilizamos $\partial/\partial x = 1/x_0 \cdot \partial/\partial(x/x_0) = 1/x_0 \cdot \partial/\partial z$.

Para a derivada obtemos $\partial^2 \psi_0 / \partial z^2 = \pi^{-1/4} (z^2 \exp(-z^2/2) - \exp(-z^2/2)) \exp(-iE_0 t/\hbar)$.

O complexo conjugado de ψ_0 é $\psi_0^* = \pi^{-1/4} \exp(-z^2/2) \exp(+iE_0 t/\hbar)$ e $\langle E_k \rangle$ é

$$\langle E_k \rangle = \hbar^2/(x_0^2 m \sqrt{\pi}) [\int_{0, +\infty} \exp(-z^2) dz - \int_{0, +\infty} z^2 \exp(-z^2) dz]$$

Usando os valores (23) e (25) para as integrais, resulta

$$\langle E_k \rangle = \hbar\omega/4 = E_0/2 \quad (27)$$

Resumindo, podemos escrever

$$\langle E \rangle = \langle E_k \rangle + \langle E_p \rangle = \hbar f/2 = \hbar\omega/2 = E_0 \quad (28)$$

como já vimos em 4.2.1 da lição anterior.

Pode-se demonstrar que a relação (28) é válida para todos os números quânticos, ou seja

$$\langle E_k \rangle = \langle E_p \rangle = E_n/2 \quad (29)$$

Na lição anterior, Fig. 3, traçamos a **densidade de probabilidade** para o estado fundamental com $n = 0$ e para os estados excitados $n = 1$ e $n = 2$.

O movimento clássico com energia $\hbar\omega/2$ é somente possível entre os limites $-A$ e $+A$, ou seja entre $z = -1$ e $z = +1$. Mas, como mostra a Fig. 1, temos para o oscilador quântico bastante chance de encontrar a partícula afora dos limites clássicos.

A probabilidade de ficar no intervalo $(-1,1)$ vem dada pela integral

$$P(-A,A) = \int_{-1,+1} \psi_0^* \psi_0 dz = \pi^{-1/2} \int_{-1,+1} \exp(-z^2) dz = 2 \pi^{-1/2} \int_{0,+1} \exp(-z^2) dz$$

Em virtude da importância da função $\exp(-z^2)$, as integrais dela foram tabuladas. Mas nós podemos calcular $\int_{0,+1} \exp(-z^2) dz$ numericamente com a Regra do Trapézio que utilizamos já na lição anterior (Programa 2).

Programa 1 (Regra do Trapézio)

```

• reset();//densidade de prob. oscilador harmônico
  N:=1.0:H:=0.01:
  f:=exp(-z^2):
  z:=N:
  fN:=f://último valor
  z:=0:
  f0:=f://primeiro valor
  s:=0:
  for z from 0 to N step H do

  s:= s+f:

  end_for:
  s:=s-(f0+fN)/2:
  integral:=float(2*s*H/sqrt(PI));// área entre -1 e +1

```

0.8426938745

Programa para o gráfico de $|\psi_0|^2$ do OHS:

Programa 2 (densidade da probabilidade do estado fundamental do OHS)

```

• reset();//densidade de prob. oscilador harmônico
A0:=0.7511:
psi0:=z->A0*exp(-z^2/2):
Psi0 := plot::Function2d(psi0^2(z), z = -2..2, Color =
  RGB::Green)//n=0
U1 := plot::Arrow2d([-1,0],[-1,0.2],Color = RGB::Blue):
U2 := plot::Arrow2d([1,0],[1,0.2],Color = RGB::Blue):
plot(Psi0,U1,U2, AxesTitles=["z","|Psi(z)|^2"],
  plot::Text2d("n=0",[1,0.4]))

```

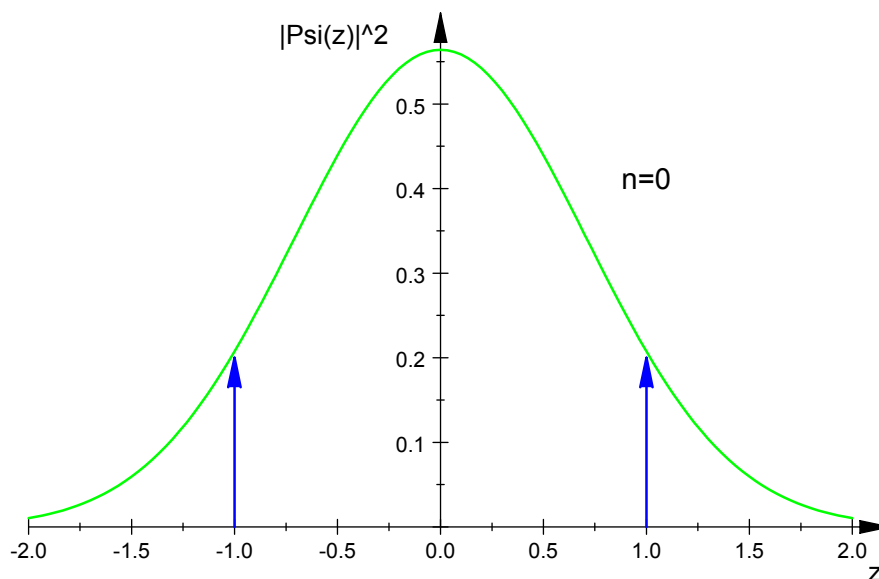


Fig. 1

A área entre $-1 < z < +1$ (limites clássicos) é igual a 0.8427 e foi calculado com o Programa 1.

Podemos ver que a partícula no estado fundamental pode ser encontrada afora dos limites clássicos com uma probabilidade de $P = 1 - 0.8427 = 0.1573 \approx 16\%$. (Sem fazer cálculos rigorosos, podemos tirar da Fig. 1 que a área entre as setas tem que ser $\approx 2 \times 0.4 = 0.8$ unidades. O triângulo entre 1 e 2 tem uma área de $\approx 1 \times 0.2 / 2 = 0.1$ unidades. Os dois triângulos dão 0.2 unidades, $\approx 20\%$.)

O MuPAD calcula a integral $2 \pi^{-1/2} \int_{0,z} \exp(-t^2) dt$ com **erf(z)**, por exemplo **float(erf(1)) = 0.8427**