

Os postulados da Mecânica Quântica.

Aplicação: o sistema a dois níveis

Miguel A. N. Araújo

Departamento de Física

Universidade de Évora

2005

Contents

Capítulo 1

Preliminar

Do ponto de vista matemático, a Mecânica Clássica assenta na resolução de equações diferenciais de segunda ordem. Tal decorre da 2ª lei de Newton,

$$m\vec{a} = \vec{F}. \quad (1.1)$$

No caso mais simples, o movimento unidimensional, só é necessária uma coordenada (x) para descrever a posição da partícula e a equação do movimento fica na forma:

$$m\ddot{x} = f(x, \dot{x}, t), \quad (1.2)$$

onde a força $f(x, \dot{x}, t)$ pode depender da posição, ou da velocidade ou do tempo. Independentemente da dificuldade em resolver a equação (1.2), ou dos teoremas de conservação que possamos directamente aplicar para resolver um dado problema, a estrutura matemática da Mecânica Clássica é a resolução de equações como a (1.2).

A Mecânica Quântica, por outro lado, assenta numa matemática diferente: a Álgebra Linear. Os espaços vectoriais e aplicações lineares nesses espaços. Num espaço vectorial temos:

- um conjunto de vectores e uma operação entre esses vectores: a adição.
- um conjunto de números (os números complexos) e as operações entre esses números (adição e multiplicação).

As operações entre números e vectores:

- a multiplicação de um número por um vector dá um vector;
- o produto escalar (ou interno) de dois vectores dá um número.

Na Mecânica Quântica os vectores são os *estados quânticos* em que o sistema se encontra. Por exemplo, os estados do electrão no átomo de hidrogénio (1s, 2s, 2p_z, etc) são exemplos vectores que pertencem

ao espaço vectorial dos estados do electrão no átomo. Um vector representando um estado quântico chama-se um *ket*.

Nos espaços vectoriais também se definem *aplicações lineares*. Um aplicação linear é uma função que actua num vector transformando-o noutro vector:

$$f(\vec{u}) = \vec{v}. \quad (1.3)$$

E f tem as propriedades:

$$f(\vec{u} + \vec{v}) = f(\vec{u}) + f(\vec{v}) \quad (1.4)$$

$$f(\lambda \vec{u}) = \lambda f(\vec{u}) \quad \text{onde } \lambda \text{ é um número} \quad (1.5)$$

Em Mecânica Quântica as aplicações lineares chamam-se *operadores* e estão associados às grandezas físicas. Assim, a posição, a velocidade, a energia, o momento angular, etc, são operadores que actuam nos vectores que representam os estados quânticos.

Assim como em Álgebra Linear se costuma utilizar matrizes para representar as aplicações lineares, também na Mecânica Quântica as matrizes representam os operadores das grandezas físicas.

O conteúdo destas duas aulas será o seguinte:

1. Revisão sobre os espaços vectoriais e aplicações lineares.
2. A notação utilizada na Mecânica Quântica (notação de Dirac).
3. Os postulados da Mecânica Quântica.
4. Aplicação: sistemas a dois níveis: o maser de amoníaco, a molécula H_2^+ .

... se para tal houver tempo.

Capítulo 2

Revisão: espaços vectoriais e aplicações lineares

2.1 Espaços vectoriais e produto escalar

Num espaço vectorial definimos o que são vectores *linearmente independentes*. O número de vectores independentes que é possível obter é igual à *dimensão* do espaço.

Problema: Sejam $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ três vectores linearmente independentes.

1. Verifique se os vectores $2\vec{a}$, $\vec{a} + \vec{b}$ são linearmente independentes.
2. Verifique se os vectores $2\vec{a} + \vec{c}$, $\vec{a} + \vec{b}$, $\vec{c} - 2\vec{b}$ são linearmente independentes.

TRABALHO PARA CASA **TPC 2:**

3. Verifique se os vectores $\vec{a} + \vec{c}$, $-\vec{a} + \vec{b}$, $\vec{b} + \vec{c}$ são linearmente independentes.
4. Verifique se os vectores $\vec{a}$, $\vec{b} + \vec{c}$, $\vec{a} - \vec{c}$ são linearmente independentes.

Se eu expressar qualquer vector $\vec{v}$ como combinação linear de $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$, então digo que estou a usar $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ como uma *base* do espaço vectorial. Pode-se mudar de base quando se quiser.

Problema: Seja $\vec{v} = \vec{a} + \vec{b} - 2\vec{c}$. Sejam $\vec{e}_1 = \vec{a}$, $\vec{e}_2 = 2\vec{a} - \vec{b}$, $\vec{e}_3 = \vec{b} + \vec{c}$. Determine $\vec{v}$ na base $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$.

O produto escalar entre dois vectores $\vec{u}$ e $\vec{v}$ representa-se por $\vec{u} \cdot \vec{v}$ e goza da propriedade:

$$(\alpha \vec{a}) \cdot (\beta \vec{b}) = \alpha^* \beta \vec{a} \cdot \vec{b} \quad (2.1)$$

Também é bilinear (propriedade distributiva à esquerda e à direita).

TRABALHO PARA CASA TPC 2: Problema: Sejam $\vec{v} = (1+i)\vec{a} + \vec{b}$ e $\vec{w} = \vec{a} + (2+3i)\vec{b}$. Determine $\vec{v} \cdot \vec{w}$.

O quadrado da norma de um vector $\vec{u}$ é definido por $\vec{u} \cdot \vec{u} = |\vec{u}|^2$. Se a norma de um vector é igual a um, diz-se que ele está normalizado ou é unitário. Se $\vec{u} \cdot \vec{v} = 0$ então diz-se que $\vec{u}$ e $\vec{v}$ são ortogonais ou perpendiculares. Uma base de vectores é ortonormada se os vectores da base forem unitários e perpendiculares entre si. Então, o produto escalar de vectores expressos em tal base torna-se muito simples de calcular.

TRABALHO PARA CASA TPC 2: Problema: Sejam $\vec{v} = (1+i)\vec{a} + \vec{b}$ e $\vec{w} = \vec{a} + (2+3i)\vec{b} + \vec{c}$.

1. Determine $\vec{v} \cdot \vec{w}$ supondo que a base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ é ortonormal.
2. Determine $\vec{a} \cdot \vec{w}$, $\vec{b} \cdot \vec{w}$, $\vec{c} \cdot \vec{w}$. Estas são as coordenadas de $\vec{w}$ naquela base.
3. Represente o vector $\vec{v}$ e $\vec{w}$ sob a forma de coluna e depois determina o produto escalar das colunas.
4. Normalize o vector $\vec{v}$.

2.2 Aplicações lineares

Uma aplicação linear fica definida se soubermos como ela actua nos vectores da base. Usando a base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, suponhamos que temos uma aplicação f tal que:

$$\begin{aligned} f(\vec{a}) &= 2\vec{a} - (1+2i)\vec{b} \\ f(\vec{b}) &= \vec{b} + 3\vec{c} \\ f(\vec{c}) &= \vec{a} - \vec{b} + \vec{c} \end{aligned} \tag{2.2}$$

Problema: Calcule $f(\vec{v})$ para este exemplo. Represente sob a forma de matriz a actuar numa coluna.

Definição: Chama-se *adjunta* de f , e representa-se por $f^\dagger$, à aplicação $f^\dagger$ tal que

$$f(\vec{u}) \cdot \vec{v} = \vec{u} \cdot f^\dagger(\vec{v}) \quad \text{para quaisquer } \vec{u} \text{ e } \vec{v}. \tag{2.3}$$

Problema: Calcule $f^\dagger$ para este exemplo, identificando $\vec{u}$, $\vec{v}$ sucessivamente com os vectores da base na definição (2.3).

Resultados: A matriz que representa $f^\dagger$ é a transposta conjugada da matriz que representa f . Também $f = (f^\dagger)^\dagger$.

Definição: Quando $f = f^\dagger$ diz-se que a aplicação é *auto-adjunta* ou *hermítica*. Assim, uma matriz hermítica é igual à sua transposta conjugada. Daqui decorre que os elementos na diagonal são reais e os que estão fora da diagonal são complexos conjugados. Exemplo:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2i & 3-i \\ -2i & -5 & 4 \\ 3+i & 4 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{é hermítica}$$

Um conceito muito importante é o de vector e valor próprio. Sendo f uma aplicação linear, um vector próprio $\vec{u}$ e o respectivo valor próprio λ obedecem à condição:

$$f(\vec{u}) = \lambda \vec{u} \quad (2.4)$$

Problema: TPC 3 Calcule os vectores e valores próprios das aplicações definidas pelas seguintes matrizes na base $(\vec{e}_1, \vec{e}_2)$:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 1+2i \\ 1-2i & 3 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Resultados:

- Os vectores próprios de matrizes hermíticas são ortogonais se corresponderem a valores próprios diferentes.
- Se vários vectores próprios corresponderem ao mesmo valor próprio, este diz-se *degenerado*. O número de vectores próprios é a *degenerescência*.
- O valores próprios constituem o *espectro* da aplicação linear.

2.3 Notação de Dirac

A notação utilizada na Mecânica Quântica para vectores é a seguinte:

$$\vec{u} \rightarrow |u\rangle \quad \text{lê-se “ket u”} \quad (2.6)$$

$$\vec{u} \cdot \vec{v} \rightarrow \langle u|v\rangle \quad \langle u| \text{ chama-se “bra”} \quad (2.7)$$

Portanto um vector é um ket. O produto escalar é o produto de um bra por um ket, formando um “braket”.

Se eu quiser multiplicar o vector $(1+2i)|a\rangle$ pelo vector $(3-i)|b\rangle$ tenho primeiro de passar o primeiro à forma de bra, obtendo $\langle a|(1-2i)$ e depois

$$\langle a|(1-2i)(3-i)|b\rangle = (1-2i)(3-i) \langle a|b\rangle$$

que é o mesmo que:

$$((1+2i)\vec{a}) \cdot (3-i)\vec{b} = (1-2i)(3-i) \vec{a} \cdot \vec{b}$$

Problema TPC 3 : Sejam $|\psi\rangle = i|a\rangle + 2|b\rangle + (2-2i)|c\rangle$, $|\phi\rangle = |a\rangle + |b\rangle + |c\rangle$. Calcule $\langle\psi|\phi\rangle$.

Uma aplicação linear chama-se um “operador” e tem um acento circunflexo por cima:

$$f(\vec{u}) \rightarrow \hat{f}|u\rangle \quad (2.8)$$

$$\vec{v} \cdot f(\vec{u}) \rightarrow \langle v|\hat{f}|u\rangle \quad (2.9)$$

Problemas: TPC 3: Resolva cada um dos problemas seguintes com e sem notação de Dirac.

1. Sejam $|\psi\rangle = |a\rangle + 2i|b\rangle$, $|\phi\rangle = i|a\rangle + |b\rangle$ onde $|a\rangle$ e $|b\rangle$ formam uma base ortonormal. Calcule $\langle\psi|\phi\rangle$.
2. Considere o operador hermitico definido por $\langle a|\hat{f}|a\rangle = \langle b|\hat{f}|b\rangle = 1$ e $\langle a|\hat{f}|b\rangle = 5-i$. Quanto vale $\langle b|\hat{f}|a\rangle$? Escreva $\hat{f}$ na forma de matriz.
3. Diagonalize $\hat{f}$ e normalize os seus autovectores.
4. Calcule $\hat{f}|\psi\rangle$. (Escrevendo matrizes e colunas e também sem as escrever)
5. Determine $\langle a|\hat{f}|\psi\rangle$ e $\langle b|\hat{f}|\psi\rangle$. (Escrevendo matrizes e colunas e também sem as escrever)
6. Um operador $\hat{g}$ é dado pela matriz na base $(|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle)$:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2i & -3i \\ -2i & -5 & 4 \\ 3i & 4 & 0 \end{pmatrix}$$

Diagonalize e normalize os kets próprios.

7. Determine $\langle a|\hat{g}|\phi\rangle$.

Invente exercícios do mesmo tipo para se familiarizar com esta matemática e adquirir rapidez.

Capítulo 3

Estados Quânticos

3.1 Postulados da Mecânica Quântica

Um estado quântico corresponde a um ket. Os vectores do espaço vectorial são os estados quânticos do sistema físico. Nesse espaço temos de escolher uma base, de preferência ortonormalizada. Um ket descrevendo um estado do sistema será, de forma geral, uma combinação linear dos kets da base. Um exemplo simples: considerando uma base de estados ortonormalizada só com 3 kets ($|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|c\rangle$), um estado quântico $|\Psi\rangle$ toma a forma:

$$|\Psi\rangle = a_1|a\rangle + a_2|b\rangle + a_3|c\rangle \quad (3.1)$$

Os coeficientes (a_1 , a_2 , a_3 , etc) numa combinação linear de kets chamam-se *amplitudes de probabilidade* e são números complexos. Os kets que representam estados quânticos devem estar normalizados, o que quer dizer que $\langle\Psi|\Psi\rangle = |a_1|^2 + |a_2|^2 + |a_3|^2 = 1$ no exemplo acima.

Os quadrados dos módulos das amplitudes, $|a_1|^2$, $|a_2|^2$, $|a_3|^2$, são as probabilidades de encontrar o sistema nos estados $|a\rangle$, $|b\rangle$ ou $|c\rangle$, respectivamente, no caso de se fazer uma medição.

Problema: O ket $|\Phi\rangle = |a\rangle + (1+i)|b\rangle + 2|c\rangle$ não está normalizado. Normalize-o.

Assim, as amplitudes de probabilidade dizem-nos o que aconteceria se observássemos o sistema, isto é, o que se obteria num acto de medição. Por exemplo, seja

$$|\phi\rangle = \frac{2|a\rangle - 4i|b\rangle + |c\rangle}{\sqrt{2^2 + 4^2 + 1^2}} \quad (\text{verifique que } \langle\phi|\phi\rangle = 1)$$

que descreve um sistema físico que se encontra no estado $|\phi\rangle$. Os coeficientes

$$\frac{2}{\sqrt{2^2 + 4^2 + 1^2}}, \frac{-4i}{\sqrt{2^2 + 4^2 + 1^2}}, \frac{1}{\sqrt{2^2 + 4^2 + 1^2}}$$

são amplitudes de probabilidade de encontrar o sistema nos estados $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|c\rangle$, respectivamente, aquando de uma medição. Se se fizer uma medição no sentido de se saber em qual dos estados $|a\rangle$, $|b\rangle$ ou $|c\rangle$ o sistema se encontra, o resultado seria o seguinte:

- tem probabilidade $\frac{4}{2^2+4^2+1^2}$ de ser encontrado no estado $|a\rangle$.
- tem probabilidade $\frac{16}{2^2+4^2+1^2}$ de ser encontrado no estado $|b\rangle$.
- tem probabilidade $\frac{1}{2^2+4^2+1^2}$ de ser encontrado no estado $|c\rangle$.

Mas note-se que estado do sistema é mesmo $|\phi\rangle$ que é uma sobreposição dos $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|c\rangle$.

A soma das probabilidades tem de ser igual a 1. Ou seja, o quadrado do módulo da amplitude sobre um dado estado dá a probabilidade de encontrar o sistema nesse estado aquando de um acto de medição.

Exemplo 1: Seja o estado de um electrão num átomo de hidrogénio dado por $\sqrt{\frac{1}{3}}|1s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2s\rangle$. Então, se medirmos a energia, teremos probabilidade 1/3 de encontrar a energia do estado 1s e 2/3 de probabilidade de encontrar a energia do estado 2s.

Exemplo 2: Designemos o estado em que uma partícula se encontra num ponto $\vec{r}$ do espaço por $|\vec{r}\rangle$. Então, se a partícula se encontrar num estado qualquer $|\phi\rangle$, e medirmos a sua posição, $\langle\vec{r}|\phi\rangle$ será a amplitude de probabilidade de a partícula se encontrar no ponto $\vec{r}$. A probabilidade será $|\langle\vec{r}|\phi\rangle|^2$. Isto é o que vocês estão habituados a escrever como $\phi(\vec{r})$ e $|\phi(\vec{r})|^2$, respectivamente. Portanto, $\langle\vec{r}|\phi\rangle = \phi(\vec{r})$.

Uma grandeza física corresponde a um operador hermitico. Os valores próprios desse operador são os valores que a grandeza física pode tomar. Se o estado em uma partícula se encontra for um auto-estado desse operador, então a grandeza física está bem determinada para essa partícula.

Por exemplo, o operador energia do electrão no átomo de hidrogénio só admite como valores próprios os valores de energia

$$E_n = -13,6/n^2 \quad (\text{electrões-volt}), n = 1, 2, \dots$$

Sendo $\hat{A}$ o operador de uma grandeza física e se a partícula se encontra num estado próprio $|\psi\rangle$:

$$\hat{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$$

então, quando se for medir a grandeza, vai-se obter λ com probabilidade 1.

Suponhamos que λ_1 e λ_2 são valores próprios e $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ os correspondentes autoestados. Se a partícula se encontrar no estado normalizado $|\Psi\rangle = a_1|\psi_1\rangle + a_2|\psi_2\rangle$ isso implica que quando se for medir a grandeza A :

- $|a_1|^2$ é a probabilidade de obter o valor λ_1
- $|a_2|^2$ é a probabilidade de obter o valor λ_2

Problema: Considere o ket $|\Phi\rangle = |a\rangle + (1 + 3i)|b\rangle + 2|c\rangle$. Os estados $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$ são estados próprios da energia cinética ($\hat{T}$) com valores 1, 7 e 10 Joules, respectivamente.

1. Trate da normalização de $|\Phi\rangle$.
2. Calcule $\hat{T}|a\rangle$, $\hat{T}|b\rangle$, $\hat{T}|c\rangle$.
3. Se medir a energia cinética, qual a probabilidade de ela dar 7J?

Suponhamos que um sistema se encontra no estado

$$|\Psi\rangle = a_1|a\rangle + a_2|b\rangle + a_3|c\rangle \quad (3.2)$$

onde $|a\rangle$, $|b\rangle$, $|c\rangle$ são estados próprios de um operador $\hat{A}$ com valores próprios $\lambda_{a,b,c}$. Suponhamos que se efectua uma medição da grandeza A e o resultado é λ_b , por exemplo. Então o estado em que o sistema se encontra imediatamente a seguir à medição é $|b\rangle$. Assim, o acto de medição provocou um “colapso da função de onda” de $|\Psi\rangle$ para $|b\rangle$. Também se chama a isto “redução do pacote de ondas”. Este postulado é o que diz respeito ao modo como o observador influencia o sistema observado.

Repare-se que existe uma diferença fundamental entre um estado quântico e um estado clássico de um sistema. No caso clássico o sistema tem uma energia determinada e eu vou saber qual é fazendo uma medição. A medição serviu para apenas para satisfazer a minha ignorância. No caso quântico, contudo, o sistema pode encontrar-se realmente numa sobreposição de estados de energias diferentes e a medição vai fazer o sistema colapsar num estado com certa energia. Isso acontecerá com uma probabilidade igual ao quadrado do módulo da respectiva amplitude de probabilidade.

Em vez de falar de energia podemos falar de outra grandeza, por exemplo, a posição. Num estado $|\psi\rangle$ a partícula encontra-se, normalmente, numa sobreposição de muitas posições diferentes. Quando se for procurar (observar) a partícula, $\langle\vec{r}|\psi\rangle$ é a amplitude de probabilidade de a encontrar em $\vec{r}$. A amplitude noutro ponto $\vec{r}'$ seria $\langle\vec{r}'|\psi\rangle$. Tem-se probabilidade $|\langle\vec{r}|\psi\rangle|^2$ de a encontrar em $\vec{r}$ e probabilidade $|\langle\vec{r}'|\psi\rangle|^2$ de a encontrar em $\vec{r}'$. Se se vir a partícula no ponto $\vec{r}'$, então nesse instante (imediatamente a seguir) o estado quântico dela é $|\vec{r}'\rangle$. O acto de observação modificou o estado quântico, fazendo-o passar de $|\psi\rangle$ para $|\vec{r}'\rangle$.

Na Mecânica Clássica não é assim: a partícula está numa posição definida, que se fica a saber qual é quando se observa.

O acto de observação em Mecânica Quântica introduz um elemento de irreversibilidade. Quando observamos, a função de onda colapsa, deixando de ser aquilo que era antes da observação. Como devem imaginar, esta ideia tem sido terreno de pasto para muitos filósofos e fez correr muita tinta...

3.2 A equação de Schrödinger

TPC 4: Ler esta secção e resolver o problema proposto no final.

O último postulado diz respeito ao modo como um estado quântico evolui no tempo. O ket depende do tempo, $|\psi(t)\rangle$ e obedece à equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3.3)$$

onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano (energia) do sistema.

Vamos começar por ver os estados próprios de $\hat{H}$. Chamam-se *estados estacionários*. Os estados $|\phi_1\rangle$, $|\phi_2\rangle$, $|\phi_3\rangle$, ... com energias ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , ... obedecem a :

$$\hat{H}|\phi_1\rangle = \epsilon_1|\phi_1\rangle \quad (3.4)$$

$$\hat{H}|\phi_2\rangle = \epsilon_2|\phi_2\rangle \quad (3.5)$$

$$\hat{H}|\phi_3\rangle = \epsilon_3|\phi_3\rangle \quad (3.6)$$

$$\dots \quad (3.7)$$

Suponhamos que no instante $t = 0$ o sistema está num desses estados, $|\phi_j\rangle$. Como é que vai evoluir no tempo? Escrevemos que $|\psi(t)\rangle = c(t)|\phi_j\rangle$ onde $c(t)$ é um coeficiente que é função do tempo. De acordo com (3.3), temos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial c}{\partial t} |\phi_j\rangle = c(t) \hat{H} |\phi_j\rangle = \epsilon_j c(t) |\phi_j\rangle \quad (3.8)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial c}{\partial t} = \epsilon_j c(t) \quad (3.9)$$

$$\Rightarrow c(t) = c(0) e^{-i\epsilon_j t/\hbar} \quad (3.10)$$

no instante $t = 0$ o sistema está no estado $|\phi_j\rangle$, então $c(0) = 1$ e portanto $|\psi(t)\rangle = e^{-i\epsilon_j t/\hbar} |\phi_j\rangle$.

Suponhamos agora que no instante $t = 0$ o estado é $|\psi(0)\rangle = a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle$. Para calcular $|\psi(t)\rangle$ escrevemos

$$|\psi(t)\rangle = a(t)|\phi_1\rangle + b(t)|\phi_2\rangle \quad (3.11)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (3.12)$$

$$i\hbar \left(\frac{\partial a}{\partial t} |\phi_1\rangle + \frac{\partial b}{\partial t} |\phi_2\rangle \right) = \hat{H} (a(t)|\phi_1\rangle + b(t)|\phi_2\rangle) = a(t)\epsilon_1|\phi_1\rangle + b(t)\epsilon_2|\phi_2\rangle \quad (3.13)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial a}{\partial t} \epsilon_1 a(t) \quad , \quad i\hbar \frac{\partial b}{\partial t} \epsilon_2 b(t) \quad (3.14)$$

$$\Rightarrow a(t) = a e^{-i\epsilon_1 t/\hbar} \quad , \quad b(t) = b e^{-i\epsilon_2 t/\hbar} \quad (3.15)$$

Portanto,

$$|\psi(t)\rangle = a e^{-i\epsilon_1 t/\hbar} |\phi_1\rangle + b e^{-i\epsilon_2 t/\hbar} |\phi_2\rangle$$

Daqui podemos ver que a solução geral da equação de Schrödinger (3.3) é:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j a_j e^{-i\epsilon_j t/\hbar} |\phi_j\rangle \quad (3.16)$$

que corresponde a ter $|\psi(0)\rangle = \sum_j a_j |\phi_j\rangle$ no instante inicial. Portanto, basta ir ao estado inicial e acrescentar as exponenciais da energia $e^{-i\epsilon_j t/\hbar}$ aos coeficientes que lá estão:

$$|\psi(0)\rangle = a_1 |\phi_1\rangle + a_2 |\phi_2\rangle + \dots \quad (3.17)$$

$$\Rightarrow |\psi(t)\rangle = a_1 e^{-i\epsilon_1 t/\hbar} |\phi_1\rangle + a_2 e^{-i\epsilon_2 t/\hbar} |\phi_2\rangle + \dots \quad (3.18)$$

Problema: Num átomo de hidrogénio, o estado inicial do electrão (não normalizado) é $|\psi(0)\rangle = 3|1s\rangle + (2-i)|2s\rangle + |2p_z\rangle$

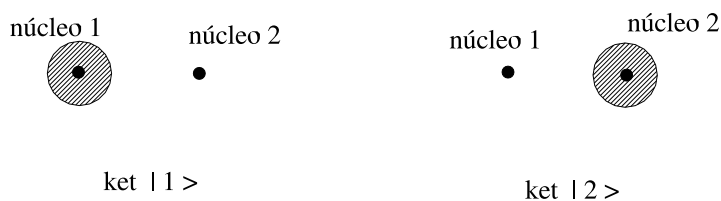
1. Calcule $|\psi(t)\rangle$.
2. Se medir a energia no instante $t = 1$, qual a probabilidade de encontrar o valor E_2 ?

Capítulo 4

Aplicação: Sistemas a dois níveis

4.1 Molécula H_2^+

A molécula H_2^+ é constituída por dois protões (núcleos) e um electrão que se move entre eles. Quando os núcleos estão longe um do outro, o electrão poderá ficar a mover-se em torno de um qualquer deles, formando uma orbital de hidrogénio em torno desse núcleo. Podemos então considerar que existem 2 estados quânticos para o electrão: o estado $|1\rangle$ que corresponde a ele se ligar ao núcleo 1; o estado $|2\rangle$ que corresponde a ele se ligar ao núcleo 2. Estes dois estados têm a mesma energia ϵ . São estados próprios



do operador Hamiltoniano:

$$\hat{H}|1\rangle = \epsilon|1\rangle \quad \hat{H}|2\rangle = \epsilon|2\rangle \quad (4.1)$$

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 \\ 0 & \epsilon \end{pmatrix}_{|1\rangle, |2\rangle} \quad (4.2)$$

De acordo com (3.18), a evolução no tempo de um estado quântico qualquer é:

$$\begin{aligned} |\psi(0)\rangle &= a_1|1\rangle + a_2|2\rangle \\ \Rightarrow |\psi(t)\rangle &= a_1 e^{-i\epsilon t/\hbar} |1\rangle + a_2 e^{-i\epsilon t/\hbar} |2\rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

Logo, se no instante inicial se tiver $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$, no futuro ter-se-á $|\psi(t)\rangle = e^{-i\epsilon/\hbar}|1\rangle$: o electrão nunca sai do núcleo 1. Isto significa que o Hamiltoniano (4.2) serve para descrever uma situação em que a separação entre os núcleos é tão grande que o electrão não se sente tentado a saltar de um para o outro.

Mas sabemos que se os núcleos estiverem próximos, o movimento do electrão em torno do núcleo 1 será perturbado pela presença do núcleo 2 e vice-versa. Se inicialmente colocarmos o electrão no estado $|1\rangle$, ele irá sentir a atracção do outro núcleo e poderá saltar para o estado $|2\rangle$. Temos então de modificar o Hamiltoniano. Os estados $|1\rangle, |2\rangle$ deixam de ser estados próprios. Surgem elementos de matriz não diagonais:

$$\langle 1|\hat{H}|1\rangle = \langle 1|\hat{H}|2\rangle = \epsilon, \quad \langle 1|\hat{H}|2\rangle = -V \quad (4.4)$$

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon & -V \\ -V & \epsilon \end{pmatrix}_{|1\rangle, |2\rangle} \quad (4.5)$$

(Supomos que V é um número real.) Agora o operador Hamiltoniano é dado pela matriz (4.5). Teremos de a diagonalizar para encontrar os estados estacionários e respectivas energias. Designemos um estado estacionário por:

$$|\Phi\rangle = \alpha|1\rangle + \beta|2\rangle$$

Problema: Diagonalize o Hamiltoniano (4.5):

$$\begin{pmatrix} \epsilon & -V \\ -V & \epsilon \end{pmatrix}_{|1\rangle, |2\rangle} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Os estados do electrão são:

$$E_I = \epsilon - V, \quad |I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle \quad (4.7)$$

$$E_{II} = \epsilon + V, \quad |II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle \quad (4.8)$$

O estado fundamental é $|I\rangle$ (orbital ligante) e o estado excitado é $|II\rangle$ (orbital anti-ligante).

Problema: A partir de agora dá jeito mudar para a base dos estados estacionários. Exprima os estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ à custa dos estados estacionários.

Resolvendo (4.8) em ordem a $|1\rangle$ e $|2\rangle$ obtemos

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|I\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|II\rangle \quad (4.9)$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|I\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|II\rangle \quad (4.10)$$

Isto serve para achar a evolução no tempo de um estado qualquer. Se no instante inicial o electrão estava perto do núcleo 1 então $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$, ou seja,

$$|\psi(0)\rangle = |1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|I\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|II\rangle \quad (4.11)$$

$$\Rightarrow |\psi(t)\rangle = \frac{e^{-iE_I t/\hbar}}{\sqrt{2}}|I\rangle + \frac{e^{-iE_{II} t/\hbar}}{\sqrt{2}}|II\rangle \quad (4.12)$$

Se no instante t observarmos o electrão, qual é a probabilidade de o encontrarmos junto ao núcleo 1? Para isso temos de obter a amplitude $\langle 1|\psi(t)\rangle$ e tirar-lhe o quadrado do módulo:

$$\langle 1|\psi(t)\rangle = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\langle I| + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle II| \right) \left(\frac{e^{-iE_I t/\hbar}}{\sqrt{2}}|I\rangle + \frac{e^{-iE_{II} t/\hbar}}{\sqrt{2}}|II\rangle \right) \quad (4.13)$$

$$= \frac{1}{2}e^{-iE_I t/\hbar} + \frac{1}{2}e^{-iE_{II} t/\hbar} \quad (4.14)$$

$$|\langle 1|\psi(t)\rangle|^2 = \cos^2\left(\frac{E_I - E_{II}}{2\hbar}t\right) = \cos^2(Vt/\hbar) \quad (4.15)$$

A probabilidade de encontrar o electrão junto ao núcleo 1 varia periodicamente no tempo. Nos instantes $t = 0, \pi\hbar/V, 2\pi\hbar/V$, etc, a probabilidade é 1. Nos instantes intermédios, $t = \pi\hbar/(2V), 3\pi\hbar/(2V)$, etc, a probabilidade é zero: ele encontra-se junto ao núcleo 2. Assim, o local onde é mais provável encontrar o electrão transfere-se periodicamente de um núcleo para o outro.

4.1.1 Leituras aconselhadas

1. *Álgebra linear*, Seymour Lipschutz, Editora Mc-Graw Hill.
2. *The Feynman lectures on physics*, vol. 3, capítulos 8, 9 e 10.