Capítulo 4

Exemplos Unidimensionais

Neste capítulo analisaremos exemplos unidimensionais com o intuito de esclarecer a estrutura geral da Mecânica Quântica, bem como desenvolver a nossa intuição. Além disso, desenvolveremos a representação dos momentos e veremos como devemos tratar os estados não normalizáveis associados ao espectro contínuo.

4.1 Espectro Discreto

Inicialmente vamos estudar alguns exemplos do problema de autovalores da hamiltoniana impondo que as autofunções sejam normalizáveis, isto é, elas são tais que $\int dx |u(x)|^2$ é finita. Neste caso o conjunto de autovalores, que chamamos de espectro, é discreto, isto é, não é possível encontrar dois autovalores arbitrariamente próximos, existindo uma separação entre eles. Apesar de não demonstrarmos este fato, ele é geral, não sendo uma peculiaridade dos exemplos a seguir.

4.1.1 Partícula numa caixa

Nosso primeiro exemplo será uma partícula confinada numa caixa, sendo a hamiltoniana deste sistema dada por

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) \; , \tag{4.1}$$

onde

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 < x < L \\ \infty & \text{de outra forma} \end{cases} . \tag{4.2}$$

Uma vez que o potencial é infinito para $x > L$ e $x < 0$ não é possível a partícula ser encontrada nessas regiões e conseqüentemente a autofunção deve anular-se aí. Além disso, dado que a autofunção é contínua, ela anula-se para $x = 0$ e $x = L$. Explicitamente, o problema de autovalor para a hamiltoniana acima é dado por

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dx^2} = Eu , \tag{4.3}$$

onde esta equação diferencial deve ser resolvida para a região $0 < x < L$. Para especificarmos completamente o problema devemos impor a condição de contorno acima $u(0) = u(L) = 0$.

Antes de resolvermos este problema é interessante notar que temos três incógnitas, a saber, duas constantes oriundas da solução de equação diferencial de segunda ordem e a energia E. Por outro lado, possuimos apenas duas equações dadas pelas condições de contorno. A constante arbitrária que sobrará da nossa solução deve vir multiplicando a autofunção, tendo em vista que um autovetor é determinado a menos de uma constante multiplicativa.

Para $E \leq 0$ não existem soluções não nulas de (4.3) que satisfaçam as condições de contorno.[1] Logo, concentremo-nos para valores positivos de E $(= \frac{\hbar^2 k^2}{2m})$, para os quais a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita na forma

$$\frac{d^2u}{dx^2} = -k^2 u . \tag{4.4}$$

A solução geral desta equação é

$$u = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} , \tag{4.5}$$

onde A e B são constantes. Para que as condições de contorno sejam satisfeitas, devemos ter que

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ e^{ikL} & e^{-ikL} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0 . \tag{4.6}$$

[1] Exercício: mostre que $u = 0$ é a única solução para E complexo e $E \leq 0$.

Uma vez que a autofunção não pode ser identicamente nula, podemos deduzir desta última expressão que o parâmetro k deve satisfazer

$$\det \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ e^{-ikL} & e^{ikL} \end{pmatrix} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \sin(kL) = 0 \ ,$$

ou seja,

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \ , \tag{4.7}$$

onde n é um inteiro ($n = 0, \pm 1, \pm 2, ...$). Portanto, os autovalores da hamiltoniana são dados por

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \ . \tag{4.8}$$

Utilizando a Eq. (4.6) podemos obter as autofunções, as quais são dadas por

$$u_n(x) = A_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \ , \tag{4.9}$$

onde A_n é uma constante. O valor $n = 0$ deve ser excluído já que neste caso a autofunção é identicamente nula. Mais ainda, sendo a função seno ímpar não é necessário considerar n negativo já que a autofunção resultante não é proporcional àquela associada ao inteiro positivo $-n$. É conveniente normalizar estes estados, o que fixa A_n exceto por uma fase arbitrária.

$$\int_0^L dx \ |u_n|^2 \quad \Longrightarrow A_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \ . \tag{4.10}$$

Apresentamos na Fig. 4.1 as três autofunções de energia mais baixa, bem como das respectivas densidade de probabilidade ($P_n = |u_n|^2$).

É importante ressaltar as seguintes propriedades deste conjunto de autovalores e autofunções:

• Para cada valor de E_n existe apenas uma autofunção, *i. e.* o espectro não é degenerado. O fato do espectro discreto ser não degenerado é uma propriedade geral de problemas unidimensionais.[2]

• Note que o estado fundamental, *i. e.* o de energia mais baixa, não se anula na região $0 < x < L$, ao passo que o n-ésimo estado excitado

[2]Prove este resultado.

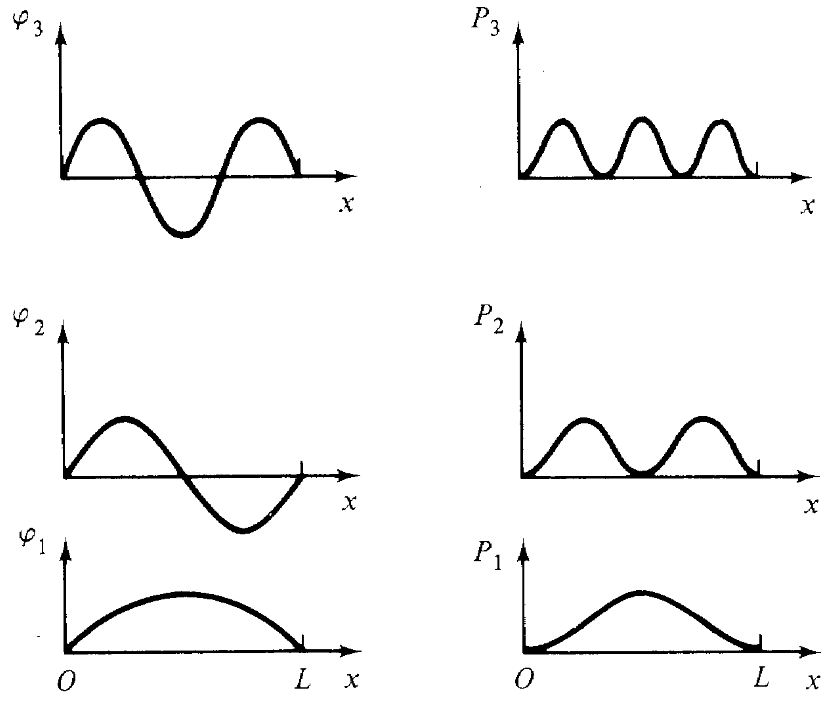

Figura 4.1: Três estados de energia mais baixa e suas respectivas densidades de probabilidade.

anula-se n vezes neste intervalo. Esta também é uma propriedade geral de problemas unidimensionais.

• A seguinte relação de ortogonalidade é satisfeita

$$\int_0^L dx \; u_n^*(x) \; u_k(x) = \delta_{n,k} \; . \tag{4.11}$$

Como demonstramos no capítulo anterior, este resultado nada mais é do que uma consequência de H ser um operador hermitiano.

• Neste caso, podemos constatar que qualquer função de onda $\Psi(x)$ satisfazendo as condições de contorno $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$ pode ser expressa como uma combinação linear das autofunções do operador hermitiano H:

$$\Psi(x) = \sum_p c_p \; u_p(x) \; , \tag{4.12}$$

onde as constantes c_p são dadas por

$$c_p = \int_0^L dx \; u_p^*(x)\Psi(x) \; . \tag{4.13}$$

A verificação deste fato é imediata, bastando notar que a Eq. (4.12) nada mais é do que a série de Fourier em seno para $\Psi(x)$; lembre-se do curso de Física Matemática I.

Aplicação

Uma vez que já resolvemos o problema de autovalores da hamiltoniana, calculemos a evolução temporal de um estado cuja condição inicial é dada por

$$\Psi(x,0) = \sqrt{\frac{12}{L^3}} \left\{ \begin{array}{lll} x & \text{para} & 0 < x < \frac{L}{2} \\ L - x & \text{para} & \frac{L}{2} < x < L \end{array} \right. \; , \tag{4.14}$$

bem como as probabilidades de uma medida da energia ter como resultado E_p.

Nosso primeiro passo é expandir o estado inicial na base das autofunções da hamiltoniana como em (4.12). Uma vez que os estados u_p estão normalizados convenientemente, utilizando (4.13) temos que

$$c_p = \int_0^L dx \; u_p^*(x)\Psi(x,0) \tag{4.15}$$

$$= \frac{4\sqrt{6}}{p^2\pi^2} \; \sin\left(\frac{p\pi}{2}\right) \; . \tag{4.16}$$

Agora a solução da equação de Schrödinger que satisfaz esta condição inicial é

$$\Psi(x,t) = \sum_p c_p e^{-iE_p t/\hbar} u_p(x) \; . \tag{4.17}$$

Para visualizar a evolução temporal deste estado somamos numericamente os 500 primeiros termos não nulos desta série para diversos valores de t. Estes resultados estão nas figuras 4.2 e 4.3, as quais foram feitas assumindo $L = \hbar = 2m = 1$.

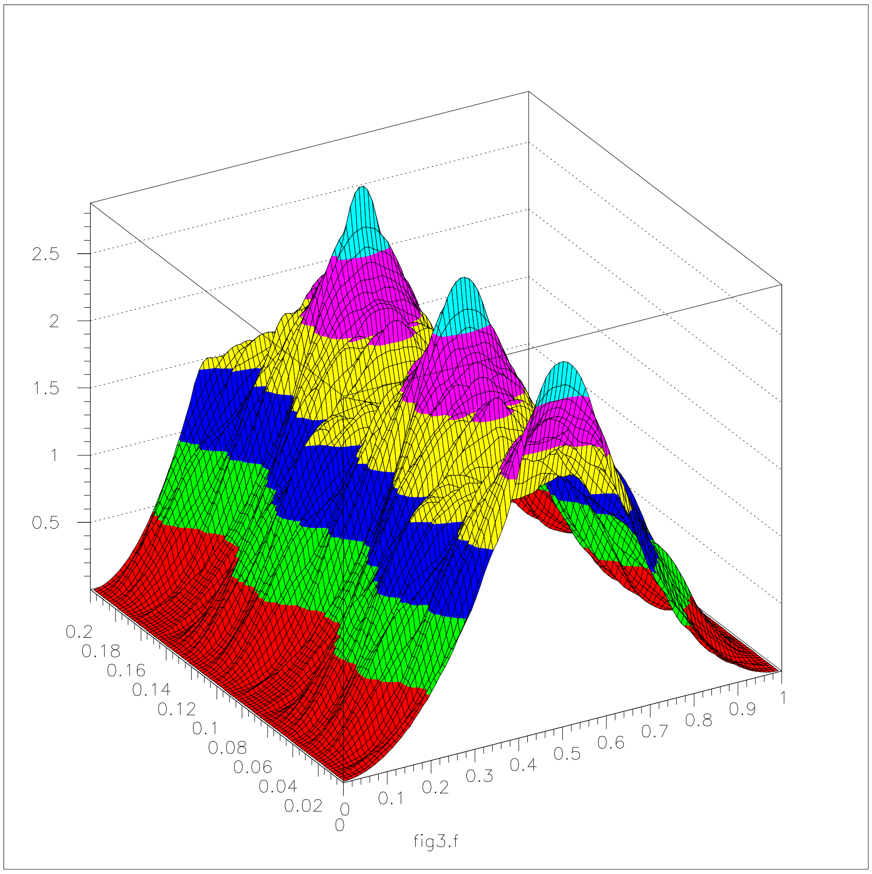

Figura 4.2: $|\Psi(x,t)|^2$, onde o eixo t (x) encontra-se à esquerda (direita).

Estando de posse da expansão de $\Psi(x,t)$ em autoestados da hamiltoniana, é trivial obter a probabilidade de uma medida da energia ter como resultado E_p é

$$|c_p|^2 = \frac{96}{p^4\pi^4}\ \sin^2\left(\frac{p\pi}{2}\right)\ . \tag{4.18}$$

Este resultado indica que a probabilidade de encontrarmos este sistema no estado fundamental é de $96/\pi^4 \simeq 0,986$. Note também que estas probabilidades independem do tempo.

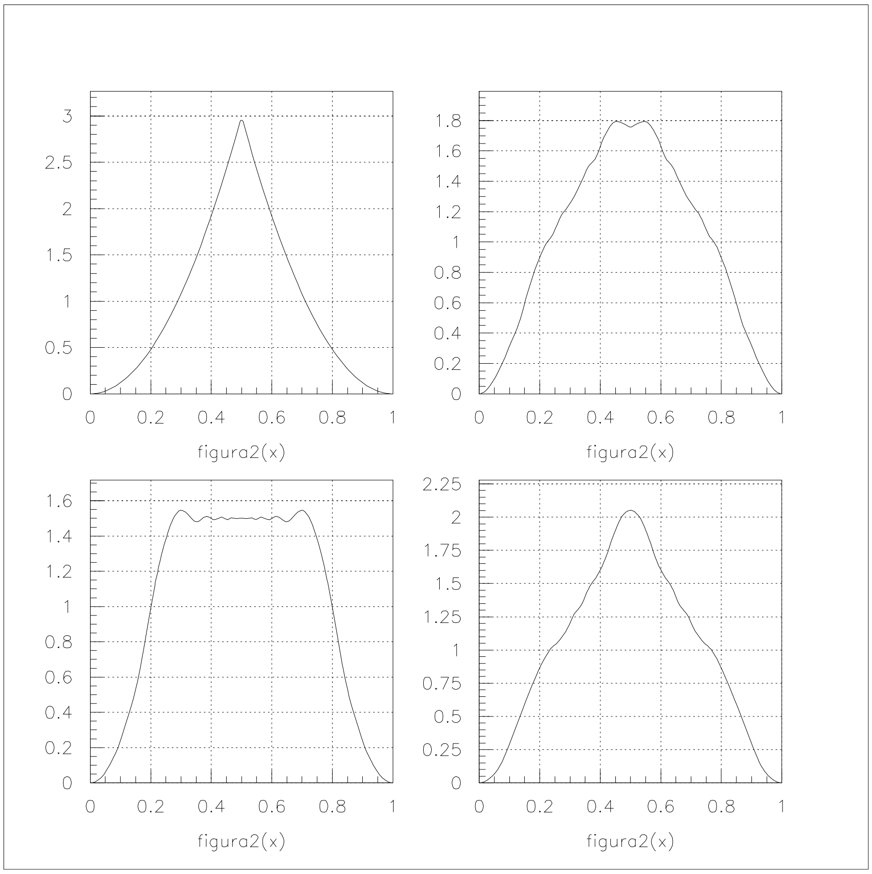

Figura 4.3: $|\Psi(x,t)|^2$ para os instantes $t = 0$, 0,05, 0,12 e 0,185.

4.1.2 Oscilador harmônico

Consideremos agora um oscilador harmônico cuja hamiltoniana é dada por

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \; . \tag{4.19}$$

A equação diferencial associada ao problema de autovalores $Hu = Eu$ é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 u = Eu \; . \tag{4.20}$$

Para determinar completamente o problema físico devemos agora fornecer as condições de contorno: Impondo que u seja normalizável, *i.e.* que

$\int_{-\infty}^{\infty} dx \ |u|^2$ seja finita, implica que u deve se anular para $x \to \pm\infty$.

Visando facilitar a notação expressemos a Eq. (4.20) em termos das variáveis adimensionais

$$\epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} , \tag{4.21}$$

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x , \tag{4.22}$$

as quais nos permitem escrever que

$$\frac{d^2u}{dy^2} + (\epsilon - y^2)u = 0 . \tag{4.23}$$

O comportamento assintótico ($y^2 \gg \epsilon$) das soluções desta última equação é governado por

$$\frac{d^2u}{dy^2} - y^2 u \simeq 0 , \tag{4.24}$$

cuja solução aproximada é

$$u \simeq e^{\pm\frac{1}{2}y^2} . \tag{4.25}$$

Para levar em conta este comportamento e a condição de contorno, bem como simplificar os cálculos posteriores, escrevemos que

$$u(y) = h(y) \ e^{-\frac{1}{2}y^2} . \tag{4.26}$$

Após substituir esta expressão na Eq. (4.23) obtemos que

$$\frac{d^2h}{dy^2} - 2y\frac{dh}{dy} + (\epsilon - 1)h = 0 . \tag{4.27}$$

Uma vez que $u \to 0$ para $y \to \pm\infty$, escolheremos h e ϵ tais que estas condições sejam satisfeitas.

Neste ponto aplicaremos o método de Frobenius para resolver a equação diferencial (4.27), o que é feito expandindo h em série de Taylor,

$$h(y) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \ y^j , \tag{4.28}$$

a qual substituída na equação (4.27) fornece que

$$\sum_{j=0}^{\infty} \{(j+1)(j+2)\ a_{j+2} - 2j\ a_j + (\epsilon - 1)\ a_j\}\ y^j = 0\ . \qquad (4.29)$$

Dado que os coeficientes dos y^j devem se anular, obtemos a seguinte relação de recorrência

$$a_{j+2} = \frac{2j+1-\epsilon}{(j+1)(j+2)}\ a_j\ . \qquad (4.30)$$

Como era de se esperar, obtemos duas soluções linearmente independentes:

• Uma solução par (h_P) para a qual $a_0 \neq 0$ e $a_1 = 0$. Note que esta escolha e a relação de recorrência acima garantem que a série contém apenas as potências pares de y.

$$h_P(y) = a_0 + a_2 y^2 + a_4 y^4 + ...$$

• Uma solução ímpar (h_I) para a qual $a_0 = 0$ e $a_1 \neq 0$.

$$h_I(y) = a_1 y + a_3 y^3 + a_5 y^5 + ...$$

Com o intuito de determinar qual é a solução física, *i.e.* qual a que satisfaz as condições de contorno, precisamos obter o comportamento assintótico de $h_P(y)$ $(h_I(y))$ para $y \to \pm\infty$. Isto é feito analisando-se a série (4.28) para grandes j's. Neste caso temos que $a_{j+2} \simeq \frac{2}{j} a_j$. É fácil demonstrar[3] que esta relação de recorrência implica que $h_P(y) \sim y^2 e^{y^2}$ $(h_I(y) \sim y e^{y^2})$. Este comportamento não é aceitável já que ele conduz a funções de onda (u) não normalizáveis. Logo, para que tenhamos soluções normalizáveis, a série deve terminar, *i.e.* ϵ deve ser tal que a partir de um certo ponto todos os a_j são zero e a série é na verdade um polinômio. Inspecionando (4.30) vemos que isto ocorre para

$$\epsilon = 2n + 1\ , \qquad (4.31)$$

[3]Exercício: mostre este fato.

onde $n = 0, 1, 2....$ Além disso, ainda a partir de Eq. (4.30), vemos que para n par (ímpar) apenas a série para h_P (h_I) termina enquanto que h_I (h_P) apresenta um comportamento indesejado para $y \to \pm\infty$. Portanto, a autofunção é dada por h_P para n par e por h_I para n ímpar.

Visando usar uma notação padrão para as soluções do problema, adotaremos as seguintes convenções:

- Para n par definimos o polinômio de Hermite $H_n(y) = h_P(y)$ com

$$a_0 \equiv (-1)^{\frac{n}{2}} \frac{n!}{(\frac{n}{2})!} \; . \tag{4.32}$$

- Para n ímpar definimos o polinômio de Hermite $H_n(y) = h_I(y)$ com a escolha

$$a_1 \equiv (-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{2(n!)}{(\frac{n-1}{2})!} \; . \tag{4.33}$$

Note que H_n é um polinômio de ordem n. Listamos a seguir os cinco primeiros polinômios de Hermite.[4]

n	$H_n(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$

Finalmente, temos que os autovalores de H são dados por

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \; , \tag{4.34}$$

e as correspondentes autofunções são

$$u_n(y) = H_n(y) \; e^{-\frac{1}{2}y^2} \; . \tag{4.35}$$

[4]Para maiores detalhes sobre os polinômios de Hermite vide o apêndice deste capítulo.

É interessante notar que emsmo para o estado fundamental ($n = 0$) e energia do oscilador é não nula; isto nada mais é do que uma simples conseqüência da relação de incerteza entre x e p. A figura 4.4 mostra o comportamento dos cinco primeiros autoestados e as respectivas densidades de probabilidades.

Propriedades das autofunções do oscilador harmônico

• Uma vez que a hamiltoniana (4.19) é hermitiana, seus autovalores ($E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$) são reais. Neste problema verificamos isso explicitamente, pois se E fosse complexo, ϵ também o seria e a série (4.28) não terminaria, e consequentemente, a condição de contorno não seria satisfeita.

• Para cada E_n existe apenas um u_n, *i.e.* o espectro não é degenerado. Este é um fato "geral" do espectro discreto em problemas unidimensionais.

• Os autovalores da energia são igualmente espaçados. Esta é uma peculiaridade do oscilador harmônico que encontra muitas aplicações em sistemas de muitos corpos.

• Conforme está demonstrado no apêndice deste capítulo, autofunções associadas a autovalores distintos são ortogonais, como era esperado do fato de H ser hermitiano. De fato,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy\ u_n^*(y)u_m(y) = \int_{-\infty}^{\infty} dy\ H_n(y)H_m(y)e^{-y^2} = \sqrt{\pi}n!2^n\delta_{n,m}\ . \quad (4.36)$$

• Utilizando a Eq. (4.36) é fácil ver que a autofunção normalizada associada a $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ é dada por

$$\Psi_n(x) = \frac{2^{-\frac{n}{2}}}{\sqrt{n!}}\left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}\ , \quad (4.37)$$

a qual satisfaz

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\ \Psi_n^*(x)\Psi_k(x) = \delta_{n,k}\ . \quad (4.38)$$

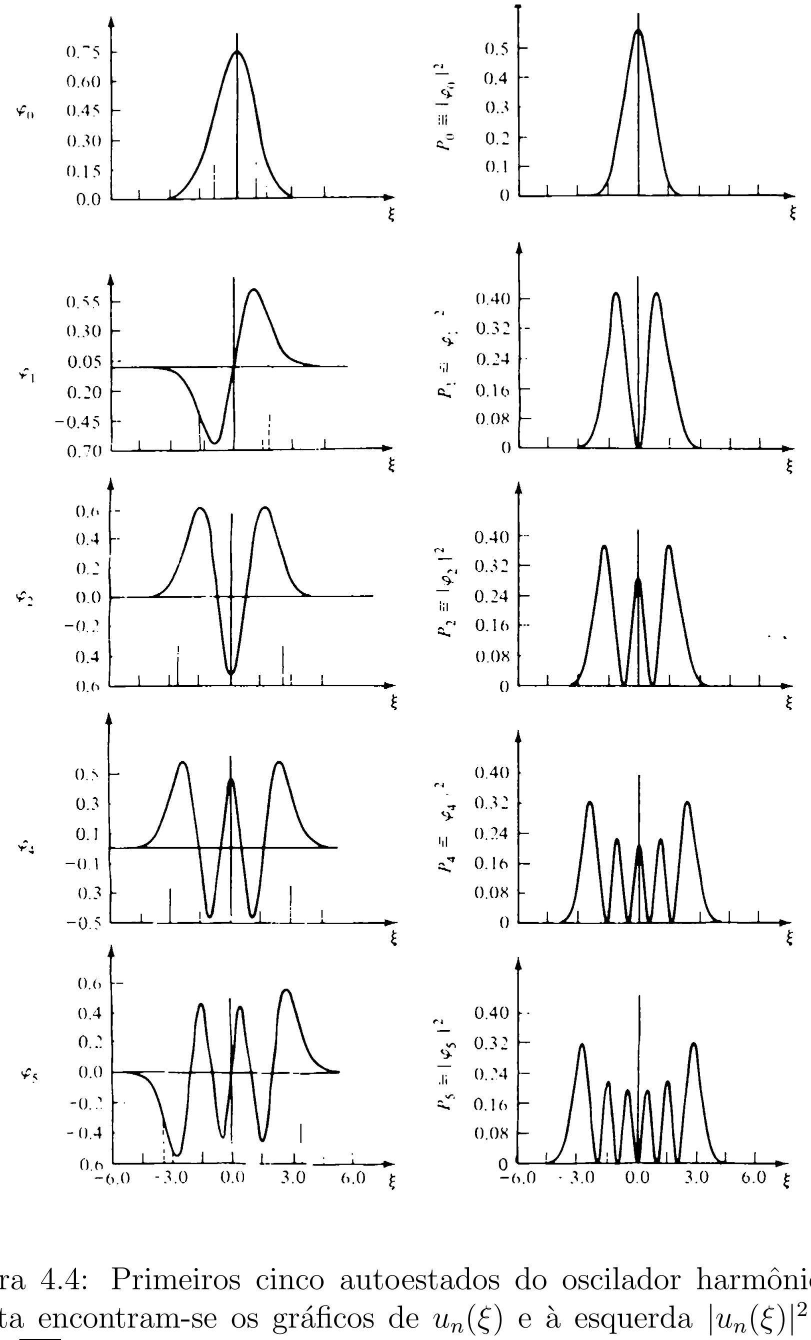

Figura 4.4: Primeiros cinco autoestados do oscilador harmônico. À direita encontram-se os gráficos de $u_n(\xi)$ e à esquerda $|u_n(\xi)|^2$, onde $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x$.

• Note que a autofunção do estado fundamental não se anula, ao passo que o n-ésimo estado excitado anula-se n vezes.

• Supondo que o sistema se encontre no estado Ψ_n, podemos calcular Δx e Δp:

$$(\Delta x)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ \Psi_n^* x^2 \Psi_n = \frac{\hbar}{m\omega}\left(n+\frac{1}{2}\right) , \tag{4.39}$$

$$(\Delta p)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ \Psi_n^* \left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^2 \Psi_n = \hbar\omega m\left(n+\frac{1}{2}\right) . \tag{4.40}$$

Isto permite verificar que

$$\Delta p\ \Delta x = \hbar\left(n+\frac{1}{2}\right) . \tag{4.41}$$

Note que a autofunção do estado fundamental do oscilador harmônico minimiza o produto $\Delta p\ \Delta x$.

4.1.3 Poço de potencial

Consideremos um sistema descrito pela hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) , \tag{4.42}$$

onde

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para} \quad |x| > a \\ -V_0 & \text{para} \quad |x| < a \end{cases} \tag{4.43}$$

Estudemos o problema de autovalores desta hamiltoniana cujas autofunções são normalizáveis, *i.e.* $\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ |u|^2$ é finita. Como nos exemplos anteriores, estes autovalores formam um conjunto discreto. Cumpre salientar que este na verdade é um fato geral. A condição de contorno que vamos utilizar é que $u(x) \to 0$ para $x \to \pm\infty$.

Para $E > 0$, a solução do problema $Hu = Eu$ para $x > a$ é dada por

$$A\ e^{ikx} + B\ e^{-ikx} , \tag{4.44}$$

onde A e B são constantes e escrevemos $E = \hbar^2 k^2/2m$. Como podemos ver, a única escolha para A e B que satisfaz a condição de contorno

$u(x) \to 0$ para $x \to +\infty$ é $A = B = 0$ qualquer que seja o valor de k. Com isto temos que não existe solução não nula para $E > 0$.[5]

Analisemos agora o caso $-V_0 < E < 0$ para o qual a equação de Schrödinger independente do tempo ($Hu = Eu$) reduz-se a

$$\frac{d^2u}{dx^2} - \kappa^2 u = 0 \quad \text{para } |x| > a \, , \tag{4.45}$$

$$\frac{d^2u}{dx^2} + k^2 u = 0 \quad \text{para } |x| < a \, , \tag{4.46}$$

onde definimos

$$\kappa^2 \equiv \frac{2m|E|}{\hbar^2} \, , \tag{4.47}$$

$$k^2 \equiv \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - |E|) \, . \tag{4.48}$$

A solução geral destas equações diferenciais é

$$u(x) = \begin{cases} Ae^{-\kappa x} + Ce^{\kappa x} & \text{para} \quad x > a \, , \\ \alpha \sin(kx) + \beta \cos(kx) & \text{para} \quad -a < x < a \, , \\ De^{-\kappa x} + Be^{\kappa x} & \text{para} \quad x < -a \, , \end{cases} \tag{4.49}$$

onde A, B, C, D, α e β são constantes a serem determinadas. Neste problema temos sete incógnitas (A, B, C, D, α, β e E), ao passo que temos apenas seis equações, a saber, duas condições de contorno para $x \to \pm\infty$ e quatro decorrentes da continuidade de u e $\frac{du}{dx}$ em $x = \pm a$. [6] Em problemas de autovalores as autofunções são determinadas a menos de uma constante multiplicativa, portanto, os autovalores E serão fixados.

Uma vez que $u \to 0$ para $x \to \pm\infty$, devemos tomar $C = D = 0$. Além disso a continuidade de $u(x)$ para $x = \pm a$ implica que

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = e^{\kappa a} \begin{pmatrix} \sin ka & \cos ka \\ -\sin ka & \cos ka \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \, , \tag{4.50}$$

enquanto que a continuidade de $\frac{du}{dx}$ em $x = \pm a$ conduz a

$$\begin{pmatrix} -\kappa & 0 \\ 0 & \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = e^{\kappa a} \begin{pmatrix} k\cos ka & -k\sin ka \\ k\cos ka & k\sin ka \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \, . \tag{4.51}$$

[5] Mostre em detalhe este fato.

[6] É importante frisar que $\frac{du}{dx}$ é contínua sempre que $V(x)$ não contiver funções δ.

Substituindo a Eq. (4.50) em (4.51) obtemos que

$$\begin{pmatrix} \kappa \sin ka + k \cos ka & \kappa \cos ka - k \sin ka \\ \kappa \sin ka + k \cos ka & -\kappa \cos ka + k \sin ka \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = 0 \ . \tag{4.52}$$

Para que o sistema possua uma solução não trivial (nula) o determinante da matriz acima deve ser nulo, o que fornece

$$(\kappa \sin ka + k \cos ka) (k \sin ka - \kappa \cos ka) = 0 \ . \tag{4.53}$$

Logo, temos duas possibilidades

$$k \sin ka = \kappa \cos ka \ , \tag{4.54}$$

ou

$$\kappa \sin ka = -k \cos ka \ . \tag{4.55}$$

Comecemos a nossa análise pela Eq. (4.54). Esta apresenta solução para ka no primeiro e terceiro quadrantes, onde o seno e o cosseno possuem o mesmo sinal. Quadrando (4.54) para eliminar κ, e usando as Eqs. (4.47) e (4.48) obtemos que

$$ka = \sqrt{\frac{2ma^2V_0}{\hbar^2}} \ |\cos ka| \ . \tag{4.56}$$

Esta equação não pode ser resolvida analiticamante, contudo é fácil a partir do seu gráfico (linha contínua da figura 4.5) verificar que ela sempre possui uma solução. Este também é um fato geral em problemas unidimensionais, a saber, se o potencial for atrativo, não importando quão fraco ele seja, sempre existirá um estado pertencente ao espectro discreto.

Para obtermos a autofunção correspondente a esta energia, substituimos o valor de k que é a solução da Eq. (4.56) em (4.50) e (4.52), obtendo que

$$u^{(+)}(x) = \beta \begin{cases} e^{\kappa(x+a)} \cos ka & \text{para} \quad x < -a \\ \cos kx & \text{para} \quad -a < x < a \\ e^{-\kappa(x-a)} \cos ka & \text{para} \quad x > a \end{cases} \ . \tag{4.57}$$

Note que, como era de se esperar, a constante indeterminada (β) aparece multiplicando a solução como um todo, como nos exemplos anteriores.

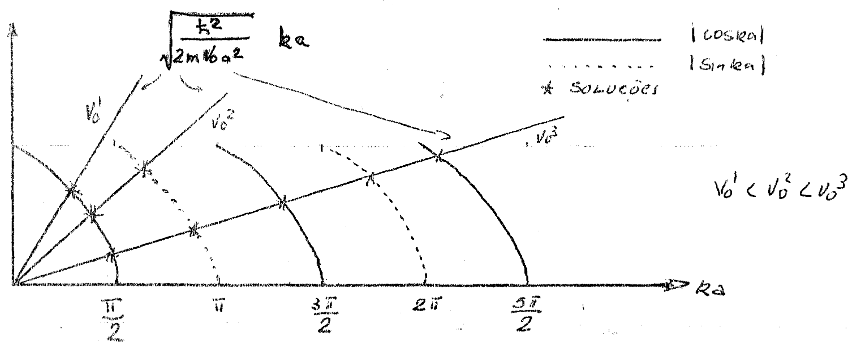

Figura 4.5: Solução gráfica das Eqs. 4.56 e 4.58.

Mais ainda, podemos mostrar que a solução com energia mais baixa (menor ka) nunca se anula, ao passo que a segunda solução, se existir, anula-se duas vezes.

Para determinarmos a existência do primeiro estado excitado devemos analisar a Eq. (4.55), uma vez que esta é que conduz a soluções ímpares. Esta equação possui solução apenas para ka no segundo e quarto quadrantes onde o seno e o cosseno exibem sinais opostos. Mais uma vez, quadrando-se esta equação e usando as expressões (4.47) e (4.48), obtemos que

$$ka = \sqrt{\frac{2ma^2V_0}{\hbar^2}}\ |\sin ka|\ . \tag{4.58}$$

A partir do seu gráfico (linha pontilhada da figura 4.5) podemos notar que para $\sqrt{\frac{8mV_0a^2}{\pi^2\hbar^2}} \leq 1$ esta equação não possui soluções. Nos casos em que existe ao memos uma solução as Eqs. (4.50) e (4.52) conduzem à autofunção

$$u^{(-)}(x) = \alpha \begin{cases} -e^{\kappa(x+a)}\sin ka & \text{para} \quad x < -a \\ \sin kx & \text{para} \quad -a < x < a \\ e^{-\kappa(x-a)}\sin ka & \text{para} \quad x > a \end{cases} . \tag{4.59}$$

Exercício: *Analisando a figura anterior detalhadamente verifique a seguinte propriedade geral de problemas unidimensionais: o estado fun-*

damental sempre existe para potenciais atrativos e não possui zeros, enquanto que o n-ésimo estado excitado, se existir, anula-se n vezes.

4.1.4 Potencial delta

Analisemos agora o problema de autovalores da hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{\hbar^2\lambda}{2m}\delta(x) \ . \tag{4.60}$$

Mais uma vez vamos procurar autoestados normalizáveis, os quais obedecem a condição de contorno $u(x) \to 0$ para $x \to \pm\infty$. A equação diferencial associada a este problema é

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dx^2} - \frac{\hbar^2\lambda}{2m}\delta(x)u = Eu \ , \tag{4.61}$$

a qual para $x \neq 0$ toma a forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dx^2} = Eu \ , \tag{4.62}$$

já que a função delta anula-se nesta região. Para $E = \hbar^2k^2/2m$ positivo, as soluções desta equação diferencial

$$u = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \tag{4.63}$$

não são normalizáveis e portanto devem ser descartadas. Resta-nos então analisar o caso $E = -\hbar^2\kappa^2/2m$ negativo. Neste caso a solução geral de (4.62) é

$$u(x) = \begin{cases} Ae^{-\kappa x} + Ce^{\kappa x} & \text{para} \quad x > 0 \\ Be^{\kappa x} + De^{-\kappa x} & \text{para} \quad x < 0 \end{cases} \tag{4.64}$$

Aplicando a condição de contorno, temos que $C = D = 0$. Devemos agora costurar as duas soluções em $x = 0$. Uma vez que $u(x)$ é contínua em $x = 0$ temos que

$$u(0) = A = B \ .$$

A presença do δ na Eq. (4.60) manisfesta-se no fato de $\frac{du}{dx}$ não ser contínua na origem. De fato, integrando (4.60) entre $-\epsilon$ e ϵ temos que

$$\left.\frac{du}{dx}\right|_{\epsilon} - \left.\frac{du}{dx}\right|_{-\epsilon} + \lambda u(0) = \kappa^2 \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx\ u(x)\ . \tag{4.65}$$

No limite $\epsilon \to 0$ temos que a última integral é nula, já que u é contínua. Logo o salto da derivada em $x = 0$ é dado por

$$\left.\frac{du}{dx}\right|_{0+} - \left.\frac{du}{dx}\right|_{0-} = -\lambda u(0)\ , \tag{4.66}$$

o que implica que $\kappa = \frac{\lambda}{2}$. Note que só existe solução para potenciais atrativos ($\lambda > 0$) já que usamos explicitamente que $\kappa > 0$. Logo o único autovalor discreto de H é

$$E = -\frac{\hbar^2 \lambda^2}{8m}\ , \tag{4.67}$$

e o correspondente autoestado é

$$u(x) = Ae^{-\frac{\lambda}{2}|x|}\ . \tag{4.68}$$

4.1.5 Observações

Os problemas de autovalores de H em **uma** dimensão possuem as seguintes peculiaridades para os autoestados **normalizáveis**:

• Sempre existe pelo menos um estado para sistemas com potenciais atrativos.

• Os estados são não degenerados.[7]

• O estado fundamental nunca se anula, enquando que o n-ésimo estado excitado anula-se n vezes.

• O espectro é discreto.

• Os autovalores do espectro discreto de uma Hamiltoniana correspondem a valores da energia clássica para os quais as trajetórias são limitadas.

[7] **Exercício:** Mostre este fato.

Nós não demonstraremos estas propriedades, contudo elas apareceram em todos os exemplos acima! Os estados normalizáveis são também chamados de estados ligados já que para termos $\int dx|u(x)|^2$ a função de onda u deve ser localizada no espaço.

4.2 Espectro Contínuo

Até agora tratamos apenas de problemas envolvendo o espectro discreto, o qual está associado a autofunções normalizáveis (u) que satisfazem $\int dx|u|^2 < \infty$. Um exemplo típico de operador exibindo um espectro contínuo é o operador momento. Uma vez que este exibe todas as propriedades que desejamos salientar concentraremo-nos inicialmente no estudo do problema de autovalores para este operador.

4.2.1 Autovalores e autovetores do momento

A equação de autovalores para o operador momento é dada por

$$p_{\mathrm{op}} u_p = p u_p \ , \tag{4.69}$$

a qual podemos escrever explicitamente como

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} u_p(x) = p u_p(x) \ . \tag{4.70}$$

A solução para esta equação é trivialmente dada por

$$u_p(x) = C_p e^{ipx/\hbar} \ , \tag{4.71}$$

onde C_p é uma constante arbitrária. Supondo-se que $-L/2 \leq x \leq L/2$ temos que[8]

$$\int_{-L/2}^{L/2} dx \ |u_p|^2 = |C_p|^2 L \ . \tag{4.72}$$

Esta integral diverge linearmente no limite $L \to \infty$, o que significa que esta autofunção é não normalizável! Este é um fato fácil de ser

[8]Introduzimos temporariamente um limite $L/2$ em $|x|$, o qual serve para que analisemos o comportamento de integrais para $L \to \infty$.

entendido heuristicamente: uma vez que este estado possui $\Delta p = 0$ temos que $\Delta x = \infty$, o que significa que u_p não está localizada no espaço. Neste ponto podemos tomar duas atitudades visando preservar a existência de autofunções do momento:

• A primeira é supor que o espaço é limitado, *i.e.* o regulador L introduzido acima possui de fato um sentido físico. Esta solução é natural uma vez que qualquer sistema que estejamos interessados em analisar usualmente encontra-se limitado, mesmo que isso ocorra em escalas macroscópicas.

• A segunda alternativa é trabalhar com o espaço como sendo infinito e aprender a conviver com o fato de u_p não ser normalizável.

Tratemos inicialmente a primeira alternativa.

Sistema contido em uma caixa

Neste caso podemos impor que $\int dx\ |u_p|^2 = 1$. Utilizando a Eq. (4.72), temos que u_p normalizada é dada por

$$u_p(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ipx/\hbar} \ . \tag{4.73}$$

Aparentemente o espectro de $p_{\rm op}$ é contínuo, uma vez que para qualquer p a Eq. (4.70) é satisfeita. Todavia isto não coincide com a intuição oriunda dos exemplos anteriores onde o espectro era discreto para valores da energia correspondentes a movimentos clássicos limitados. A solução deste impasse está num ponto técnico: devemos ser cuidadosos e analisar sob que condições $p_{\rm op}$ é hermitiano. Para que isto ocorra devemos ter

$$\langle p_{\rm op} \rangle - \langle p_{\rm op} \rangle^* = 0 \ , \tag{4.74}$$

o que implica que

$$\Psi^* \left(-\frac{L}{2} \right) \Psi \left(-\frac{L}{2} \right) = \Psi^* \left(\frac{L}{2} \right) \Psi \left(\frac{L}{2} \right) \ . \tag{4.75}$$

Uma das maneiras de satisfazer esta condição é impor condições de contorno periódicas, *i.e.*

$$u_p\left(-\frac{L}{2}\right) = u_p\left(\frac{L}{2}\right) \ , \tag{4.76}$$

acarretando que o espectro do momento é discreto, sendo dado por

$$p_n = \frac{2\pi n\hbar}{L} \ , \tag{4.77}$$

onde $n = 0, \pm 1, \pm 2, ...$ A partir desta última expressão temos que o espaçamento entre dois autovalores consecutivos é dado por $\delta p = 2\pi\hbar/L$.

Note que considerando o sistema contido em uma caixa podemos manter a interpretação de $|u_p(x)|^2$ como uma densidade de probabilidade, bem como tratar o sistema da mesma maneira que foi feita para os exemplos de espectro discreto discutidos anteriormente. Por exemplo, podemos exprimir uma função $\Psi(x)$ arbitrária em termos das autofunções do momento

$$\Psi(x) = \sum_n C_n \frac{e^{i\frac{2\pi n}{L}x}}{\sqrt{L}} \ , \tag{4.78}$$

onde as constantes C_n são dadas por

$$C_n = \int_{-L/2}^{L/2} dx \ \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-i\frac{2\pi n}{L}x} \Psi(x) \ . \tag{4.79}$$

Antes de tratarmos do caso de espaço infinito é interessante analisar o limite $L \to \infty$. Nesta situação o espectro torna-se contínuo uma vez que o espaçamento entre os autovalores δp tende a zero. Além disso a soma sobre n em (4.78) transforma-se numa integral sobre p multiplicada pela densidade de estados em p, a qual vale $1/\delta p$. De fato, considerando o limite $L \to \infty$ temos que

$$\begin{aligned}
\sum_n f(n) &= \sum_{p_n} f(p_n) \ , \\
&= \sum_{p_n} \delta p \frac{f(p_n)}{\delta p} \ , \\
&\to \int dp \frac{f(p_n)}{\delta p} \ ,
\end{aligned}$$

onde f é arbitrária. Logo podemos escrever que

$$\Psi(x) = \int dp\ g(p) e^{ipx/\hbar} , \tag{4.80}$$

onde $g(p) = \frac{\sqrt{L} C_n}{2\pi\hbar}$ é uma função bem definida de p, a qual podemos obter a partir de (4.79).

$$g(p) = \int dx\ \frac{1}{2\pi\hbar} e^{-ipx/\hbar} \Psi(x) \tag{4.81}$$

Resumindo, no limite de L indo para infinito, o espectro torna-se contínuo e a soma sobre n é substituída por uma integração sobre p. Com isto em mente passemos a análise do sistema em um espaço infinito.

Espaço infinito

Utilizando a forma explícita (4.71) das autofunções do momento, obtemos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\ u_{p'}^*(x) u_p(x) = 2\pi\hbar C_{p'}^* C_p \delta(p - p') , \tag{4.82}$$

onde temos o aparecimento de um delta de Dirac, o qual é infinito para $p = p'$ e zero para $p \neq p'$. A utilização das autofunções do espectro contínuo é simplificada se adotarmos a normalização

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\ u_{p'}^*(x) u_p(x) = \delta(p - p') , \tag{4.83}$$

ou seja, as autofunções são dadas por

$$u_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar} . \tag{4.84}$$

Segundo o nosso *posturema*, podemos escrever um estado arbitrário Ψ como uma combinação linear das autofunções do operador hermitiano associado ao momento. Como vimos na seção anterior, esta combinação linear deve ser dada por uma integral em dp (vide Eq. (4.80))

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dp\ \Phi(p) u_p(x) . \tag{4.85}$$

Os coeficientes da expansão ($\Phi(p)$) são dados por

$$\Phi(p) = \int_{-\infty}^{\infty} dx\ u_p^*(x)\Psi(x)\ , \tag{4.86}$$

uma vez que

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} dx\ u_p^*(x)\Psi(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx\ u_p^*(x) \int_{-\infty}^{\infty} dp'\ \Phi(p')u_{p'}(x) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dp'\ \Phi(p') \int_{-\infty}^{\infty} dx\ u_p^*(x)u_{p'}(x) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dp'\ \Phi(p')\delta(p-p') = \Phi(p)\ ,
\end{aligned}$$

onde utilizamos a normalização (4.83) para passarmos da segunda para a terceira igualdade acima.

É interessante ressaltar que a expressão para $\Phi(p)$ é similar a utilizada na obtenção dos coeficientes da expansão quando o espectro é discreto: nos dois casos o coeficiente é dado pela integral de Ψ multiplicada pela complexo conjugado da autofunção associada ao coeficiente.

4.2.2 Representação dos Momentos

Antes de analisar o espectro contínuo de um operador arbitrário, vamos explorar melhor as consequências da expansão (4.85): a função $\Phi(p)$ é uma **densidade de probabilidade no espaço dos momentos**! Para obtermos este resultado calculemos $\langle p^n \rangle$ no estado Ψ, onde n é um inteiro arbitrário.

$$\begin{aligned}
\langle p^n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \Psi^*(x)p_{op}^n\Psi(x) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \int_{-\infty}^{\infty} dp'\ \Phi^*(p')u_{p'}(x)p_{op}^n \int_{-\infty}^{\infty} dp\ \Phi(p)u_p(x) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dp'\ \Phi^*(p') \int_{-\infty}^{\infty} dp\ \Phi(p) \int_{-\infty}^{\infty} dx\ u_{p'}^*(x)p_{op}^n u_p(x)\ ,
\end{aligned}$$

agora utilizando que $p_{op}^n u_p = p^n u_p$ e a normalização (4.83) temos que

$$\begin{aligned}\langle p^n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dp' \; \Phi^*(p') \int_{-\infty}^{\infty} dp \; \Phi(p) p^n \delta(p-p') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \; \Phi^*(p) p^n \Phi(p) \; . \end{aligned} \tag{4.87}$$

Portanto $|\Phi(p)|^2$ é uma densidade de probabilidade já que valor esperado de p^n é dado por (4.87) qualquer que seja n. Note que a distribuição em momento já está normalizada uma vez que para $n = 0$ temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp \; \Phi^*(p)\Phi(p) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \; \Psi^*(x)\Psi(x) = 1 \; . \tag{4.88}$$

É interessante neste ponto obter uma expressão para $\langle x \rangle$ envolvendo Φ. Para tanto substituimos a expressão (4.85) em

$$\langle x \rangle = \int dx \; \Psi^*(x) x \Psi(x) \; ,$$

resultando que

$$\langle x \rangle = \int dp' \; \Phi^*(p') \int dp \; \Phi(p) \int dx \; u^*_{p'}(x) x u_p(x) \; .$$

Agora usando que

$$x u_p(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} u_p(x)$$

e normalização (4.83) obtemos que

$$\langle x \rangle = \int dp' \; \Phi^*(p') \int dp \; \Phi(p) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \delta(p-p') \; .$$

Portanto temos que

$$\langle x \rangle = \int dp \; \Phi(p) i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \Phi(p) \; , \tag{4.89}$$

onde utilizamos que $\int dx \; f(x) \frac{d}{dx} \delta(x-x') = -\frac{d}{dx'} f(x')$. Em geral, pode-se mostrar que dado um observável A associado ao operador hermitiano $A(p,x)$ o seu valor esperado é dado por

$$\langle A \rangle = \int dp\ \Phi^*(p) A \left(p, x = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \Phi(p)\ . \tag{4.90}$$

Além disso, é fácil demonstrar, partindo da equação de Schrödinger para Ψ, que Φ também obedece a esta equação, *i.e.*

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = H_{op} \Phi\ , \tag{4.91}$$

com H_{op} obtido segundo a regra dada em (4.90).

Portanto o formalismo da Mecânica Quântica é idêntico utilizando $\Psi(x)$ ou $\Phi(p)$, lembrando sempre que os operadores x e p são representados de maneira diferente quando trabalhamos com as coordenadas ou com os momentos.[9]

A utilização da representação das coordenadas ($\Psi(x)$) ou dos momentos ($\Phi(p)$) é apenas uma questão de gosto e/ou conveniência, uma vez que elas conduzem aos mesmos resultados.

4.2.3 Normalização para operadores arbitrários

Consideremos agora um operador arbitrário A, cujo espectro pode apresentar autovalores discretos e contínuos.

$$A v_{a_n} = a_n v_{a_n} \quad \text{(discreto)} \tag{4.92}$$

$$A v_{a_\xi} = a_\xi v_{a_\xi} \quad \text{(contínuo)} \tag{4.93}$$

Analogamente ao que foi feito com os casos exibindo apenas o espectro discreto e com o espectro do momento, adotaremos a seguinte normalização

$$\int dx\ v^*_{a_k}(x) v_{a_n}(x) = \delta_{k,n}\ , \tag{4.94}$$

$$\int dx\ v^*_{a_{\xi'}}(x) v_{a_\xi}(x) = \delta(a_\xi - a_{\xi'})\ . \tag{4.95}$$

[9]Note que a relação de comutação $[p, x] = \hbar/i$ é a mesma no espaços dos momentos e das coordenadas.

Obviamente não devemos esquecer que as autofunções do discreto e do contínuo são ortogonais já que estão associadas a autovalores distintos, *i.e.* $\int dx\ v^*_{a_\xi}(x) v_{a_n}(x) = 0$.

Uma vez que A é hermitiano, pelo nosso *posturema*, podemos escrever um estado qualquer Ψ como uma combinação linear dos autoestados de A.

$$\Psi = \sum_n c_{a_n} v_{a_n} + \int da_\xi\ c_{a_\xi} v_{a_\xi} \tag{4.96}$$

Utilizando-se as relações (4.94-4.95) é fácil mostrar que

$$c_{a_n} = \int dx\ v^*_{a_n}(x)\Psi(x)\ , \tag{4.97}$$

$$c_{a_\xi} = \int dx\ v^*_{a_\xi}(x)\Psi(x)\ , \tag{4.98}$$

uma vez que este cálculo é exatamente o mesmo feito para obter $\Phi(p)$ acima (compare com as Eqs. (4.83, 4.85, 4.86)).

Note que a escolha das normalizações (4.94-4.95) permite-nos escrever para c_{a_ξ} uma expressão igual a usada para c_{a_n}.

4.2.4 Partícula livre

Autovalores do Hamiltoniana

Utilizando a representação das coordenadas, analisemos o problema de autovalores para a Hamiltoniana de uma partícula livre com o objetivo de compreender as condições de contorno para problemas exibindo um espectro contínuo.

$$H u_E = \frac{p^2}{2m} u_E = E u_E \tag{4.99}$$

Neste caso E é uma constante positiva e existem duas autofunções associadas a este autovalor

$$u_E^\pm = C_E^\pm e^{\pm ipx/\hbar}\ , \tag{4.100}$$

onde $C_E^\pm$ são constantes arbitrárias e $p = \sqrt{2mE}$.

Para que o problema esteja completamente determinado devemos impor uma condição de contorno, a qual selecione uma combinação linear particular destas autofunções. Isto é feito especificando a localização da fonte de partículas. Por exemplo, podemos ter a fonte emissora das partículas em $x = -\infty$.

Utilizando a expressão para a corrente de probabilidade J, temos que uma solução da forma

$$u_E = C_E^- e^{-ipx/\hbar} + C_E^+ e^{ipx/\hbar}$$

corresponde a

$$J = |C_E^+|^2 \frac{p}{m} - |C_E^-|^2 \frac{p}{m} \; ,$$

i.e. a solução u_E^+ (u_E^-) descreve um feixe de partículas movendo-se no sentido de x positivo (negativo). Logo existe a seguinte correspondência entre condições de contorno e soluções, a menos de uma constante multiplicativa associada a normalização:

- Para a fonte em $x = -\infty$ associamos a u_E^+.
- Para a fonte em $x = +\infty$ associamos a u_E^-.
- Para fontes idênticas em $x = \pm\infty$ associamos a $u = u_E^+ + u_E^-$.

Evolução temporal

Como um exemplo de aplicação da representação dos momentos, vamos obter a solução geral para o problema de condição inicial de uma partícula livre.

Dada uma configuração inicial $\Psi(x, 0)$, podemos obter $\Phi(p, 0)$ valendo-nos da Eq. (4.86). A evolução temporal do sistema é regida pela equação de Schrödinger para $\Phi(p, t)$, a qual toma a forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(p, t) = \frac{p^2}{2m} \Phi(p, t) \; . \tag{4.101}$$

A solução desta equação, a qual satisfaz a condição inicial, é dada por

$$\Phi(p, t) = \Phi(p, 0) \exp\left[-i \frac{p^2}{2m\hbar} t\right] \; . \tag{4.102}$$

Portanto a solução do problema para $\Psi(x,t)$ é facilmente obtida utilizando (4.85).

$$\Psi(x,t) = \int dp\ \Phi(p,0)e^{-i\frac{p^2 t}{2m\hbar}}\frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tag{4.103}$$

4.2.5 Potencial degrau

Este caso foi dado em aula: veja o Gasiorowicz.

4.2.6 Poço de potencial

Este caso foi dado em aula: veja o Gasiorowicz.

4.2.7 Barreira de potencial

Estude este caso: veja o Gasiorowicz.

4.2.8 Potencial δ

Analise este exemplo: veja o Gasiorowicz.

4.3 Potenciais peródicos

Analisemos algumas propriedades de potenciais periódicos. Consideremos um modelo undimensional simples para um sólido, no qual os íons positivos encontram-se fixos e igualmente espaçados enquanto os elétrons livres movem-se no potencial gerado $V(x)$ gerado pelos íons positivos. Se a distância entre os íons positivos for dada por a este potencial satisfaz

$$V(x+a) = V(x) \tag{4.104}$$

e a hamiltoniana do elétron neste modelo é dada por

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x)\ . \tag{4.105}$$

4.3.1 Propriedades gerais

Seja T o operador associado a deslocamentos por a, *i.e.*

$$T\Psi(x) = \Psi(x+a) \ . \tag{4.106}$$

Este operador comuta com a hamiltoniana (4.105). De fato, para um estado arbitrário Ψ temos que

$$\begin{aligned} TH\Psi(x) &= T\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2}(x) + V(x)\Psi(x)\right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2}(x+a) + V(x+a)\Psi(x+a) \ . \end{aligned}$$

Por outro lado

$$\begin{aligned} HT\Psi(x) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\Psi(x+a) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2}(x+a) + V(x+a)\Psi(x+a) \ . \end{aligned}$$

o que nos permite concluir que

$$[T,H]\Psi = 0 \ .$$

Dado que Ψ é arbitrário podemos concluir que os operadores H e T comutam. É conveniente diagonalizar simultaneamente H e T e os autoestados de H neste caso são chamados de *estados de Bloch*.

Autovalores e autoestados de T

A equação de autovalores para T é dada por

$$T\varphi(x) = \varphi(x+a) = \lambda\varphi(x) \ . \tag{4.107}$$

O módulo de $T\varphi$ é dado por

$$\begin{aligned} \langle T\varphi|T\varphi\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ \varphi^*(x+a)\varphi(x+a) \\ &= |\lambda|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ \varphi^*(x)\varphi(x) \ , \end{aligned}$$

onde utilizamos (4.106) para escrever a primeira igualdade e também que φ é um autovetor de T. Tendo em vista que as duas integrais da última expseressão são iguais segue que

$$|\lambda|^2 = 1 \ .$$

Podemos então escrever $\lambda = e^{ika}$ onde k é real.

Para encontrar a forma geral dos autoestados de T defininamos

$$u_k(x) = e^{-ikx}\varphi(x) \ ,$$

o qual é uma função periódica de x já que

$$u_k(x+a) = e^{-ik(x+a)}\varphi(x+a) = e^{-ikx}e^{-ika}e^{ika}\varphi(x) = u_k(x) \ ,$$

onde utilizamos (4.107). Logo, os autoestados de T são da forma

$$\varphi(x) = e^{ikx}u_k(x) \ ,$$

onde $u_k(x)$ é uma função periódica. Este resultado é conhecido com teorema de Bloch.

Cristais contém um número N ($\simeq 10^{23}$) átomos mas não são infinitos. Tendo em vista que as propriedades dos elétrons dependem pouco de efeitos de superfície, *i.e.* das condições de contorno, vamos considerar a condição de contorno periódica

$$\Psi(x = Na) = \Psi(x = 0) \ , \tag{4.108}$$

a qual preserva as propriedades acima. Dada esta condição os autovalores do operador deslocamento T podem tomar apenas um número finito de valores visto que

$$\begin{aligned} \varphi(x = Na) \quad &= \varphi(x = 0) \\ &= T^n\varphi(x = 0) = e^{iNka}\varphi(x = 0) \ . \end{aligned}$$

Logo,

$$k = \frac{2\pi j}{Na} \quad \text{onde} \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm(N-1) \ . \tag{4.109}$$

4.4 Exemplo: potencial de Kronig–Penney

Um potencial periódico facilmente solúvel é

$$V(x) = \sum_n v_0 \; \delta(x - na) \; , \tag{4.110}$$

onde somamos sobre todos os sítios da rede. Quando diagonalizamos simultaneamente T e H, precisamos resolver a equação diferencial associada a $H|E\rangle = E|E\rangle$ apenas no intervalo $0 < x \leq a$ uma vez que a autofunção para outros valores de x pode ser obtida usando o operador T:

$$\Psi(x + ja) = T^j \Psi(x) = e^{ijka} \Psi(x) \; . \tag{4.111}$$

A equação diferencial associada a este problema de autovalores no intervalo $0 \leq x < a$ é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + v_0 \; \delta(x)\Psi = E\Psi \; . \tag{4.112}$$

No intervalo $0 < x < a$ o potencial é nulo, sendo que a solução geral de (4.112) é dada por

$$\Psi = A \; \sin(qx) + B \; \cos(qx) \; , \tag{4.113}$$

onde escrevemos $E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$ e vamos analisar o caso $E > 0$, *i.e.* q é real. Agora impomos que Ψ seja contínua em $x = 0$, o que conduz a

$$e^{-ika} \; [A \; \sin(qa) + B \; \cos(qa)] = B \; , \tag{4.114}$$

onde utilizamos (4.111). Conforme vimos anteriormente, a derivada de Ψ apresenta uma descontinuidade na posição dos deltas de Dirac. O salto da derivada para $x = 0$ é dado por (4.66), que conduz à relação

$$qA - e^{-ika} \; q \; [A \; \cos(qa) - B \; \sin(qa)] = \frac{2mv_0}{\hbar^2} B \; . \tag{4.115}$$

A partir das duas últimas expressões podemos obter a equação que determina q para um dado valor de k

$$\cos ka = \cos qa + \frac{mv_0 a}{\hbar^2} \frac{\sin(qa)}{qa} \; . \tag{4.116}$$

Comecemos analisando o caso em que a partícula está livre, *i.e.* $v_0 = 0$. Para um valor fixo de k temos que

$$q = k + \frac{2\pi j}{a} \quad \text{com} \quad j = 0, \ \pm 1, \ \pm 2, \ldots$$

Quando consideramos todos os valores possíveis de k dados por (4.109) segue que

$$q = \frac{2\pi n}{a} \quad \text{com} \quad n = 0, \ \pm 1, \ \pm 2, \ldots$$

No caso geral $v_0 \neq 0$ os valores possíveis valores de q que satisfazem (4.116) dependem da constante $\beta = \frac{m v_0 a}{\hbar^2}$. Para ilustrar o comportamento do lado direito de (4.116) com qa exibimos na Figura 4.6 o gráfico da função $\cos(qa) + 2 \ \sin(qa)/qa$ *i.e.* assumimos $beta = 2$.

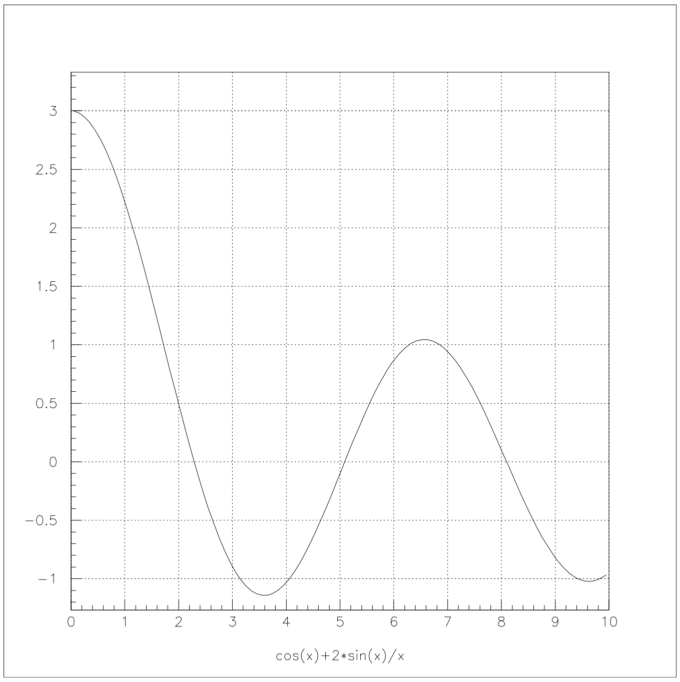

Figura 4.6: Gráfico de $\cos(qa) + 2 \ \sin(qa)/qa$ como função de qa. Note que este é o caso $\beta = 2$.

4.5 Apêndice: Função geratriz dos polinômios de Hermite

Vamos ressaltar alguns fatos sobre os polinômios de Hermite. Inicialmente devemos salientar que estes são soluções polinomiais da equação diferencial

$$\frac{d^2H_n}{dy^2} - 2y\frac{dH_n}{dy} + 2nH_n = 0 \ . \tag{4.117}$$

Definimos a função geratriz dos polinômios de Hermite ($F(s, y)$) através de

$$F(s, y) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(y)}{n!} s^n \ . \tag{4.118}$$

A utilidade desta função decorre do fato que

$$H_n(y) = \left. \frac{d^n F}{ds^n} \right|_{s=0} \ . \tag{4.119}$$

Para obter a forma explicita de $F(s, y)$ derivamos a Eq. (4.118) com respeito a y

$$\frac{\partial F}{\partial y} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2nH_{n-1}(y)}{n!} s^n \tag{4.120}$$

$$= 2sF \ , \tag{4.121}$$

onde utilizamos[10] que $\frac{dH_n}{dy} = 2nH_{n-1}$. A solução desta equação é dada por

$$F(s, y) = F(s, y = 0)e^{2sy} \ . \tag{4.122}$$

Da definição dos polinômios de Hermite é fácil ver que

$$F(s, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(0)}{n!} s^n \tag{4.123}$$

$$= \sum_{n \ \text{par}} \frac{H_n(0)}{n!} s^n \tag{4.124}$$

$$= \sum_{n=2p} \frac{(-1)^p}{p!} s^{2p} = e^{-s^2} \ , \tag{4.125}$$

[10] Mostre esta propriedade a partir de (4.117).

onde usamos que os H_n com n ímpar anulam-se na origem. Logo temos que

$$F(s,y) = e^{\left(-s^2+2sy\right)} \ . \tag{4.126}$$

Exemplo de aplicação

Mostraremos agora que autofunções do oscilador harmônico associadas a autovalores distintos são ortogonais, como era esperado do fato de H ser hermitiano. Para tanto calcularemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \ u_n^*(y) u_m(y) \ ,$$

utilizando a função geratriz dos polinômios de Hermite. Formalmente temos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \ F(s,y)F(s',y)e^{-y^2} = \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!}\frac{s'^m}{m!} \int_{-\infty}^{\infty} dy \ H_m(y)H_n(y)e^{-y^2} \ . \tag{4.127}$$

Por outro lado efetuando o cálculo explicitamente temos que

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dy \ F(s,y)F(s',y)e^{-y^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} dy \ e^{\left(-y^2+2y(s-s')-(s^2+s'^2)\right)} \\ &= \sqrt{\pi} e^{2ss'} \\ &= \sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2ss')^n}{n!} \ . \end{aligned} \tag{4.128}$$

Comparando a Eq. (4.127) com (4.128) podemos concluir que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \ H_n(y)H_m(y)e^{-y^2} = \sqrt{\pi} n! 2^n \delta_{n,m} \ . \tag{4.129}$$

Portanto, temos que autofunções associadas a diferentes autovalores são ortogonais.