

# Mecânica Quântica

*Mestrado em Física para o Ensino*



**J. M. B. Lopes dos Santos**

10 de Outubro 2002

---

*Departamento de Física, Faculdade de Ciências da Universidade do  
Porto*



# Conteúdo

<b>1</b>	<b>O que é a função de onda?</b>	<b>7</b>
1.1	Introdução . . . . .	7
1.2	Campos lineares. Interferências . . . . .	8
1.3	Interferências com fótons . . . . .	10
1.3.1	Interferómetro de Mach-Zehnder . . . . .	10
1.3.2	Um fóton de cada vez . . . . .	11
1.3.3	Os fótons não se dividem . . . . .	14
1.4	A Função de Onda . . . . .	16
1.4.1	A função de onda não é um campo clássico . . . . .	18
1.5	Não só Fótons . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Energia e Estados Estacionários</b>	<b>21</b>
2.1	Introdução . . . . .	21
2.2	Modos Normais de Vibração em Física clássica. . . . .	22
2.2.1	Oscilação harmónica . . . . .	22
2.2.2	Dois osciladores acoplados . . . . .	22
2.2.3	Modos Normais de um Campo . . . . .	25
2.2.4	Modos Normais na representação Complexa . . . . .	27
2.3	A equação de Schrödinger . . . . .	28
2.3.1	Modos Normais do campo Electromagnético . . . . .	28
2.3.2	A equação de onda para o electrão . . . . .	29
2.3.3	Estados de energia para o electrão numa caixa . . . . .	32
2.3.4	Coordenadas normais em Mecânica Quântica . . . . .	33
2.4	Estados não estacionários . . . . .	34
2.4.1	Espectroscopia de batimentos . . . . .	34
2.5	Conservação de energia e decaimentos . . . . .	35
2.5.1	A relação $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ . . . . .	35
2.5.2	Conservação de energia em decaimentos . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Orbitais, Simetrias e Números Quânticos.</b>	<b>43</b>
3.1	Números quânticos no átomo de hidrogénio . . . . .	43
3.2	Os modos de vibração do timbale . . . . .	45
3.2.1	Modos com simetria de rotação . . . . .	45
3.2.2	Modos não simétricos . . . . .	47
3.2.3	Base de modos simétricos em rotações . . . . .	52
3.2.4	Simetria de inversão temporal . . . . .	54
3.3	O Átomo . . . . .	56

3.3.1	Simetria de rotação em três dimensões . . . . .	56
3.3.2	Orbitais p . . . . .	60
<b>A</b>	<b>Números complexos</b>	<b>63</b>
A.1	Representação geométrica . . . . .	63
A.1.1	Fórmula de Euler . . . . .	63
A.2	Representação complexa de oscilações sinusoidais . . . . .	64

# Lista de Figuras

1.1	Onda plana. . . . .	8
1.2	uma reflexão muda a direcção dos raios. . . . .	8
1.3	interferência de dois feixes resultantes da divisão de um só. . . . .	9
1.4	o interferómetro de Mach-Zehnder . . . . .	11
1.5	taxas de contagem de fótons em cada um dos canais de saída do interferómetro em função do deslocamento de um dos espelhos [2]. . . . .	12
1.6	método de activação dos contadores . . . . .	14
1.7	nesta montagem procura-se detectar disparos simultâneos dos dois contadores indicativos da eventual divisão do fóton . . . . .	15
1.8	um valor do parâmetro $\alpha$ inferior à unidade significa a o número de disparos simultâneos é menor do que se os disparos dos contadores fossem independentes [2]. . . . .	16
2.1	Dois Osciladores acoplados . . . . .	22
2.2	vibrações transversais numa corda. . . . .	25
2.3	as tensões na extremidade do segmento anulam-se. . . . .	25
2.4	Se o segmento tiver curvatura as tensões na suas extremidades não se anulam . . . . .	25
2.5	Estado fundamental e primeiro excitado de um electrão numa caixa . . . . .	32
2.6	Distribuição de probabilidade para um estado não estacionário, nos instantes $t = 0, T/4, T/2, 3T/4, T$ . . . . .	34
2.7	Os Átomos de Hélio, ao atravessar a folha de carbono ficam numa sobreposição linear de dois estados de energia próxima (Ref.[5]) . . . . .	35
2.8	A medição de intensidade mostra oscilações com a distância ao ponto de excitação, de onde se pode deduzir a diferença de energia dos dois níveis excitados (Ref. [5]). . . . .	36
2.9	Estado fundamental de um electrão confinado por um potencial finito à direita de $x = 10$ . . . . .	37
2.10	. . . . .	38
2.11	. . . . .	38
2.12	. . . . .	39
2.13	. . . . .	39
2.14	. . . . .	40

2.15	O estado da figura 2.9 pode ser escrito como combinação linear de estados estacionários como os das figs 2.10-2.14. As amplitudes $a_E$ tem um pico aguçado em função da energia, centrado na energia do estado fundamental da Fig. 2.7. . . . . .	41
3.1	Sistema de coordenadas polares . . . . .	46
3.2	Dois modos de vibração do timbale com simetria de rotação. O segundo, tem uma linha nodal com a forma de uma circunferência. A amplitude de vibração é nula para um certo valor do raio. . . . .	46
3.3	Variação radial da amplitude de vibração dos modos radiais de mais baixa frequência ( $r = 1$ é o limite da membrana). 47	47
3.4	Representação esquemáticas dos dois modos radiais de mais baixa frequência. A linha a tracejado é uma linha nodal. As vibrações estão em oposição de fase nos dois lados desta linha. . . . .	48
3.5	Um modo com uma linha nodal radial. Este modo altera-se numa rotação. . . . .	48
3.6	Representação esquemática de vários modos de vibração. O número $n$ aumenta da direita para a esquerda ( $n_r = 1, 2$ ) e o número $p$ de cima para baixo ( $p = 0, 1, 2$ ). . . . .	49
3.7	Um ponto $P$ de coordenadas $(r, \theta)$ na membrana depois de rodada corresponde a um ponto de coordenadas $(r, \theta - \alpha)$ antes da rotação. . . . .	50
3.8	Representação polar da variação angular de vários modos. 53	53
3.9	Sistema de coordenadas esféricas . . . . .	57
3.10	A ordem porque as rotações são efectuadas é relevante para determinar a rotação global . . . . .	58
A.1	. . . . .	63
A.2	. . . . .	63
A.3	complexos somam-se segundo a regra do paralelogramo. . . . .	64

# Capítulo 1

## O que é a função de onda?

### 1.1 Introdução

A função de onda fez a sua entrada na Física pelas mãos do físico austríaco Erwin Schrödinger. Curiosamente, Schrödinger, na altura, também não sabia a resposta à pergunta que serve de título a este capítulo. E quando a soube não gostou dela e recusou-se a aceitá-la até ao fim da sua vida. Numa famosa conversa que teve com Niels Bohr em Copenhaga, 1926, terá mesmo afirmado [1, 3]:

se estes danados saltos quânticos estão aqui para ficar então lamento ter-me de todo envolvido com a teoria quântica.

Ao que Bohr terá respondido:

Mas nós estamos bem contentes que o tenha feito; a sua mecânica ondulatória contribui tanto para a clareza matemática e simplicidade que representa um avanço gigante relativamente a formas prévias da mecânica quântica.

O nosso entendimento actual da função de onda está radicado na interpretação proposta por Max Born e refinada por Dirac, Jordan, Heisenberg e o próprio Bohr.

No entanto, não precisamos de refazer o caminho histórico. O desenvolvimento tecnológico das últimas décadas permite hoje realizar experiências com as quais os fundadores da mecânica quântica apenas sonhavam. Sonhavam . . . literalmente; com efeito, o seu raciocínio, em especial no caso de Bohr e Einstein, era frequentemente baseado em experiências imaginadas que na prática eram irrealizáveis. Mas já não são! Muitas dessas experiências, que incidiam directamente sobre conceitos fundamentais da mecânica quântica, foram já concretizadas. Não compensa pois, em termos de clareza, refazer o caminho dos fundadores, que tiveram que basear-se em resultados que dependiam de um modo muito mais indirecto dos princípios fundamentais.

Neste capítulo iremos discutir uma dessas experiências realizada no Laboratório de Alain Aspect, em Orsay, 1986, por Grangier, Roger e Aspect (GRA) [2]. Através da discussão de uma experiência de interferência chegaremos à função de onda na interpretação que Bohr defendeu na conversa acima referida. Começaremos por relembrar alguns conceitos clássicos relativos a fenómenos de interferência.

## 1.2 Campos lineares. Interferências

Subjacente à descrição clássica de uma onda luminosa está o conceito de campo. Um campo é qualquer grandeza física definida em todos os pontos de um meio contínuo, em geral dependente também do tempo. A grandeza em questão pode ter uma natureza e estrutura muito variadas. Um escalar como a temperatura, um vector como no caso do campo de velocidades de um fluido, ou até uma estrutura mais complexa, como no caso de um campo de tensões ou do campo de curvatura em Teoria da Gravitação. Pode ser algo bem mais prosaico. Uma imagem projectada num écran pode ser vista como um campo de cor e brilho associado à superfície do mesmo.

No caso da radiação electromagnética o campo consiste em dois vectores, os campos eléctrico e magnético  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ . Em propagação no vazio o conhecimento de um destes vectores é suficiente para determinar o outro; como não iremos discutir fenómenos que envolvam polarização, limitar-nos-emos a considerar uma componente do campo eléctrico  $E(\mathbf{r}, t)$ .

Luz monocromática, como a luz de um laser ou de uma risca atómica, tem uma variação temporal, em boa aproximação, sinusoidal.

$$E(\mathbf{r}, t) = \varepsilon(\mathbf{r}) \cos(\omega t + \varphi(\mathbf{r})) \quad (1.1)$$

A variação espacial do campo é determinada pela amplitude  $\varepsilon(\mathbf{r})$  (real e positiva) e pela fase  $\varphi(\mathbf{r})$ . Uma variação de fase,  $\Delta\varphi(\mathbf{r}) = 2\pi$ , implica uma oscilação completa do campo. Nas situações mais correntes isso ocorre para distâncias em que a variação de  $\varepsilon(\mathbf{r})$  é praticamente insignificante. A amplitude é essencialmente constante em distâncias em que  $E(\mathbf{r}, t)$  tem varias oscilações devido à variação de fase. Neste caso as superfícies de fase constante são, localmente, as superfícies em que o campo é constante – *frentes de onda*. Nas direcções perpendiculares a estas – *raios* – é máxima a variação de fase e o campo oscila. Como exemplo, um feixe laser bem colimado tem frentes de onda que são porções de plano normais à direcção de propagação que é também a dos raios (Fig.1.1).

Ao longo de um raio a fase varia linearmente  $\varphi = kz + const$  o que implica que  $E(\mathbf{r}, t)$  oscila com uma frequência espacial  $k = \omega/c$  ( $c$  – velocidade da luz). O comprimento de onda  $\lambda$ , é a distância na qual a fase varia de  $2\pi$ , ( $\lambda k = 2\pi$ ).

A interposição de um espelho a  $45^\circ$  têm como consequência a alteração da direcção dos raios de  $90^\circ$  (fig. 1.2). A diferença de fase entre os pontos  $P$  e  $P'$  depende do comprimento do caminho  $POP'$ . A reflexão

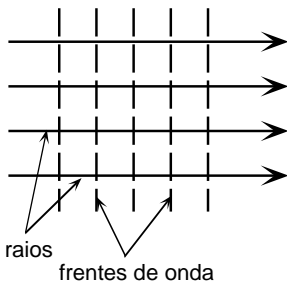


Figura 1.1: Onda plana.

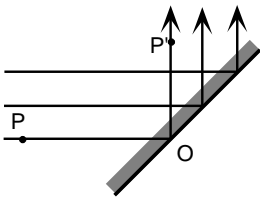


Figura 1.2: uma reflexão muda a direcção dos raios.



introduz também uma diferença de fase adicional,

$$\varphi(P') - \varphi(P) = 2\pi \frac{d}{\lambda} + \Delta\varphi_r. \quad (1.2)$$

Estes aspectos do comportamento de ondas são, certamente, extremamente familiares ao leitor. Em rigor, são determinados pelas equações de campo, que relacionam as variações temporais e espaciais dos campos. No caso das ondas electromagnéticas trata-se das equações de Maxwell. Mas as propriedades referidas nos parágrafos anteriores – existência de ondas harmónicas com variação sinusoidal, tanto espacial como temporal, a reflexão numa superfície de separação de dois meios, uma relação determinada entre frequência e comprimento de onda – são comuns a uma classe muito vasta de campos.

A equação de Schrödinger é uma equação de campo. Por isso vai-nos ser possível invocar estas características familiares de campos clássicos na compreensão de alguns aspectos do comportamento das suas soluções. Algumas destas propriedades dependem crucialmente do facto de estes campos serem lineares, isto é obedecerem ao princípio da sobreposição. Significa isso muito simplesmente que se  $\psi_1(\mathbf{r}, t)$  e  $\psi_2(\mathbf{r}, t)$  são soluções possíveis das equações de campo, também o é qualquer combinação linear destas duas

$$\psi(\mathbf{r}, t) = a_1\psi_1(\mathbf{r}, t) + a_2\psi_2(\mathbf{r}, t) \quad (a_1, a_2, \text{constantes}) \quad (1.3)$$

Vejamos um exemplo. Com uma lâmina parcialmente espelhada é possível dividir um feixe incidente num reflectido e noutro transmitido com amplitudes  $\varepsilon_r(\mathbf{r})$  e  $\varepsilon_t(\mathbf{r})$  inferiores às do feixe incidente. Na fig. 1.3 representamos a acção de um tal divisor de feixe  $D$  seguido de uma nova reflexão de um dos feixes resultantes num espelho  $M$  de modo a criar uma zona de sobreposição. Nesta zona o campo eléctrico é simplesmente a soma dos campos correspondentes a cada um dos feixes na ausência do outro.

$$E(\mathbf{r}, t) = E_1(\mathbf{r}, t) + E_2(\mathbf{r}, t) \quad (1.4)$$

Qual será o aspecto do campo resultante? Aproveitemos esta oportunidade para relembrar a representação complexa de sinais sinusoidais. Este modesto investimento em formalismo matemático mostrar-se-á extremamente rentável no futuro. Suponhamos então que na região de sobreposição podemos escrever

$$E_1(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_1 \cos(\omega t + \varphi_1(\mathbf{r})) \quad (1.5)$$

$$E_2(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_2 \cos(\omega t + \varphi_2(\mathbf{r})) \quad (1.6)$$

Suposemos que na região de sobreposição as amplitudes  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são constantes. Além das amplitudes precisamos de conhecer as fases, isto é os argumentos dos cossenos, para caracterizar os campos. Acontece que um número complexo é também determinado por uma amplitude real e positiva e por uma fase. E tal como um sinal sinusoidal, um número complexo visto como função da fase, é periódico de período  $2\pi$ . As duas

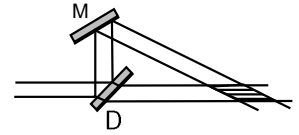


Figura 1.3: interferência de dois feixes resultantes da divisão de um só.

funções  $E_1$  e  $E_2$  podem ser vistas em cada ponto  $\mathbf{r}$  como partes reais de dois números complexos ( ver apêndice I)

$$E_1^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_1 e^{i(\omega t + \varphi_1(\mathbf{r}))} \quad (1.7)$$

$$E_2^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_2 e^{i(\omega t + \varphi_2(\mathbf{r}))} \quad (1.8)$$

que tem módulos iguais às amplitudes  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  e fazem ângulos com o eixo real dados pelos argumentos dos cossenos. O que torna útil esta representação é que a soma de  $E_1$  e  $E_2$  é a parte real da soma de  $E_1^{(+)}$  e  $E_2^{(+)}$ . No apêndice I mostra-se que o campo resultante se pode escrever , na representação complexa como

$$E^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon(\mathbf{r}) e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (1.9)$$

em que a amplitude ao quadrado é

$$\varepsilon^2(\mathbf{r}) = |E^{(+)}(\mathbf{r}, t)|^2 = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_1\varepsilon_2 \cos(\Delta\varphi) \quad (1.10)$$

O campo resultante

$$E(\mathbf{r}, t) = \text{Re} E^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon(\mathbf{r}) \cos(\omega t + \varphi) \quad (1.11)$$

tem uma amplitude máxima para diferenças de fase  $\Delta\varphi \equiv \varphi_1(\mathbf{r}) - \varphi_2(\mathbf{r})$  múltiplas de  $2\pi$  e mínima para múltiplos ímpares de  $\pi$ . É importante notar que esta diferença de fase, em cada ponto  $\mathbf{r}$  da zona de sobreposição, é independente do tempo, só depende da diferença de caminhos ópticos dos dois feixes. Assim a amplitude de oscilação do campo total variará espacialmente em dimensões comparáveis ao comprimento de onda, já que para essas distâncias a diferença de fase pode variar de  $\pi$ .

## 1.3 Interferências com fotões

### 1.3.1 Interferómetro de Mach-Zehnder

A experiência de Grangier, Roger e Aspect usa um dispositivo, interferómetro de Mach-Zehnder, que é apenas uma versão um pouco mais elaborada da montagem da fig. 1.3. A radiação incide primeiro num divisor de feixe  $D$  colocado a  $45^\circ$ . O feixe incidente é dividido em feixes perpendiculares de igual intensidade. A intensidade, energia por unidade de área e de tempo que atravessa uma superfície perpendicular à direcção de propagação, é, em física clássica, proporcional ao quadrado da amplitude do campo eléctrico. Os dois feixes são reflectidos em dois espelhos  $M$  e  $M'$  de modo a incidirem num segundo divisor de feixe,  $D'$ , orientado paralelamente ao primeiro. Cada um dos feixes dá agora origem a dois. Como se vê na fig. 1.4 em cada um dos canais de saída de  $D'$  sobrepoem-se o feixe reflectido de uma entrada com o transmitido da outra. Daí que as intensidades nas saídas vertical,  $I_v$ , e horizontal,  $I_h$ , dependam da diferença de fase entre os dois caminhos. Sendo  $I_0$  a

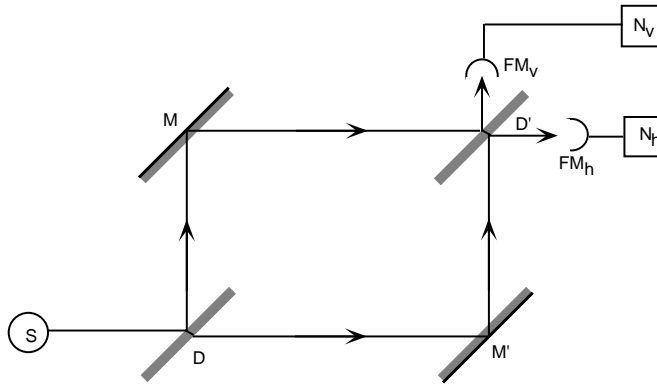


Figura 1.4: o interferômetro de Mach-Zehnder

intensidade de cada feixe à entrada de  $D'$  temos (*c.f.* eq.(1.10) )

$$I_h = \frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} + I_0 \cos(\Delta\varphi_h) \quad (1.12)$$

$$I_v = \frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} + I_0 \cos(\Delta\varphi_v) \quad (1.13)$$

em que  $\Delta\varphi_h$  e  $\Delta\varphi_v$  são as diferenças de fase dos campos que se sobrepoem nas saídas  $h$  e  $v$ . Note-se a conservação de energia implica que o fluxo total de entrada seja igual ao de saída, ou seja,  $I_h + I_v = 2I_0$ . Isso obriga a que  $\Delta\varphi_h$  e  $\Delta\varphi_v$  difiram de  $\pi$ . Com efeito na geometria considerada o divisor de feixe  $D'$  introduz uma diferença de fase de  $\pi/2$  entre os feixes reflectidos e transmitidos.

Um deslocamento paralelo dos espelhos  $M$  ou  $M'$  (na direcção dos feixes que neles incidem) varia o respectivo caminho óptico e origina variações idênticas em  $\Delta\varphi_h$  e  $\Delta\varphi_v$  proporcionais aos deslocamentos. Note-se que os dois feixes que se sobrepoem em cada uma das saídas propagaram-se em braços diferentes do interferômetro. As intensidades  $I_h$  e  $I_v$  oscilam em oposição de fase. Na fig 1.5 reproduzem-se resultados da experiência de GRA. Esta experiência não passaria de uma experiência clássica de interferência se os autores não tivessem garantido de um modo assaz curioso que no conjunto dos *dois* feixes só há ... *um* fóton!

### 1.3.2 Um fóton de cada vez

Até este momento toda a nossa discussão foi feita em termos de ondas. O leitor pode bem perguntar porquê se esta experiência é feita com um feixe de partículas. Mas peço-lhe que contenha a sua justificada impaciência com estas liberdades do autor pois dentro em breve as suas razões tornar-se-ão mais claras.

Ao fim ao cabo porque é que dizemos de um feixe de electrões, por exemplo, que é constituído por partículas? Transporta energia (e outras

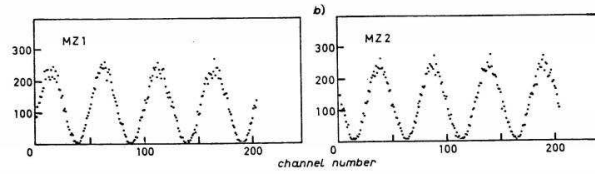


Figura 1.5: taxas de contagem de fótons em cada um dos canais de saída do interferómetro em função do deslocamento de um dos espelhos [2].

grandezas conservadas como quantidade de movimento ou carga eléctrica) mas sabemos que este transporte também é possível num modelo ondulatório. Mas se usarmos um detector que permita medir os fluxos destas grandezas verificamos, numa análise cuidada, que a acumulação destas no sistema de detecção é feita num conjunto de acontecimentos discretos em que quantidades bem definidas de cada grandeza transportada são transferida do feixe. Poderíamos apontar para estes processos as seguintes características gerais

- i) é geralmente fácil garantir que esses acontecimentos individuais são idênticos (a mesma energia, a mesma quantidade de movimento transferidas para o detector).
- ii) Estes acontecimentos podem ser localizados em regiões espaciais que podem ser muito reduzidas em comparação com as dimensões características do feixe.
- iii) Se reduzirmos a intensidade do feixe, por interposição de um obstáculo por exemplo, a natureza dos eventos de detecção não se altera. Altera-se apenas o seu número.

Assim, por exemplo, se medirmos a carga depositada num eléctrodo por um feixe de electrões, vemos que a carga do eléctrodo aumenta em unidades discretas  $-e$ . Se o eléctrodo tiver dimensões macroscópicas é possível, em princípio, localizar os pontos em que cada transferência de carga ocorre. Finalmente, se diminuirmos a intensidade do feixe, é o número de transferências de carga por unidade de tempo que diminui, não a carga transferida em cada evento de detecção. Nada mais natural pois que considerar o feixe constituído por entidades discretas, idênticas entre si, localizáveis, transportando quantidades bem definidas das grandezas conservadas – os electrões, em suma.

Ora bem tudo o que dissemos se aplica, *ipsis verbis*, a um feixe de luz. É óbvio que uma medição de trazer por casa da intensidade de um feixe de luz poderá fazer crer num processo contínuo de transferência de energia. Mas também numa medição de corrente com um amperímetro não detectamos a passagem de cada electrão. Ou na medição da pressão de um gás sobre uma parede não descortinamos que ela resulta de um número muito elevado de colisões individuais de átomos ou moléculas

com a parede. No entanto, se dispusermos de meios apropriados, podemos de facto verificar que a medição da energia transportada por um feixe de luz é uma *contagem*.

E a medição de intensidade representada na fig. 1.5 é, de facto, uma contagem. O que está representado em ordenadas é o número de fótons contados em cada detector em 15 segundos de experiência. Os dispositivos de detecção ( $FM_v$  e  $FM_h$ ) são fotomultiplicadores e originam um impulso macroscópico de corrente por cada fóton que absorvem. Esses impulsos são contados nos contadores  $N_h$  e  $N_v$  e são os resultados dessa contagem que se mostram na fig.(5) em função do deslocamento de um dos espelhos  $M$  ou  $M'$ .

A minha próxima tarefa é convencer o leitor que, se para uma dada configuração do interferómetro foi, por exemplo, obtida uma contagem de 200 num canal e 100 no outro, isso significa que foi repetida trezentas vezes uma experiência que consiste em admitir num interferómetro um *único fóton* e determinar qual a saída que ele escolhe. Que essas trezentas experiências tanto podiam ser feita em quinze segundos (como foram) como à taxa de uma por dia, ou por mês. O resultados seriam os mesmos! Por outras palavras nunca há mais do que um fóton de cada vez no interferómetro e não há qualquer espécie de relação entre o que se passa com um fóton e os seguintes ou anteriores.

A fonte usada nesta experiência é constituída por átomos de  $^{40}\text{Ca}$  excitados simultaneamente por dois lasers (*pump lasers*). Os átomos ficam num estados excitado que por razões de conservação de momento angular não pode decaír directamente para o estado fundamental. Mas não se atrapalham e decaem para um estado intermédio. Este tem um tempo médio de vida muito curto,  $\tau_s = 4.7 \times 10^{-9}$  seg, e decai logo para o fundamental. O resultado é que uma fonte deste género emite, em cada decaimento atómico, não um, mas dois fótons, separados de um intervalo de tempo que só muito raramente é superior a  $\omega = 2\tau_s \approx 10$  nanosegundos. Ora variando a intensidade dos lasers de excitação podemos ajustar o número médio de decaimentos por unidade de tempo. Os dados da fig. 1.5 foram obtidos para uma taxa de um decaimento em cada  $10 \times \omega \approx 100$  nanosegundos.

Eis então como é feita a experiência. Os contadores do interferómetro estão *quase sempre inactivos*. Quando um fóton é detectado num fotomultiplicador colocado do outro lado da fonte, relativamente ao interferómetro (fig. 1.6) os detectores são activados *durante um intervalo de tempo*  $\omega$ . Se eles detectarem um fóton é com grande probabilidade o par do primeiro, resultante do decaimento do mesmo átomo. Para existir outro fóton no interferómetro nesse intervalo seria neccessário ocorrerem dois decaimentos atómicos num intervalo de tempo dez vezes inferior ao tempo médio entre decaimentos. A probabilidade de isso acontecer é de cerca de 1 parte em 200. A contagem só é feita em situações em que, com grande probabilidade só existe um fóton no interferómetro! Com estas restrições chegamos a uma taxa de contagem de cerca de 300 fótons em 15 segundos ou seja uma medição em cada 5 centésimos de segundo. Recordemos que um fóton percorre um metro em 3 nanosegundos, isto é, o tempo entre duas medições é, no mínimo um milhão de vezes superior

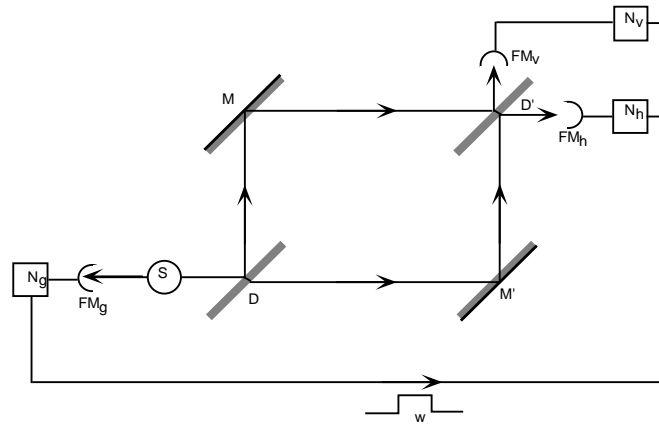


Figura 1.6: método de activação dos contadores

ao tempo de viagem de um fóton no interferómetro.

Os resultados das taxas de contagem mostram, inequivocamente, que a probabilidade de *um fóton* que atravessa o interferómetro ser encontrado numa ou noutra das duas saídas depende da posição relativa dos dois espelhos  $M$  e  $M'$ . Cada fóton *sabe* onde se encontram os *dois* espelhos. De outro modo não seria possível que 200 ou 300 fótons que viajam pelo interferómetro em milénios diferentes (numa escala em que um dia é o tempo de viagem da fonte ao detector) se distribuíssem pelas saídas de um modo que depende das posições dos dois espelhos. Como é que eles adquirem esse conhecimento?

### 1.3.3 Os fótons não se dividem

O título desta secção parece incompatível com o que foi dito na anterior. Parece inquestionável que de algum modo cada fóton tem que se dividir entre os dois caminhos para poder interferir consigo próprio à saída do interferómetro. (*Um fóton só interfere consigo próprio* – Dirac). De outro modo como é que o seu destino à saída do interferómetro pode depender da posição dos dois espelhos?

Ora bom, para tirar dúvidas faz-se uma experiência. Numa segunda montagem GRA substituíram os espelhos  $M$  e  $M'$  por dois fotomultiplicadores  $FM_r$  e  $FM_t$  em relação aos quais mediram não só taxas de contagem mas também taxas de coincidência. Isto é, o número de vezes que os dois fotomultiplicadores disparam no mesmo intervalo de activação  $\omega$ .

Suponhamos que o fóton (o que quer que ele seja) se divide em duas partes no primeiro divisor de feixe. Isso seria certamente o que aconteceria se se tratasse de uma perturbação ondulatória de duração finita. As duas partes de um mesmo fóton chegariam aos dois detectores ao mesmo tempo. Se os detectores detectassem meio fóton com eficiência de 100% então disparariam sempre em conjunto e a taxa de coincidências

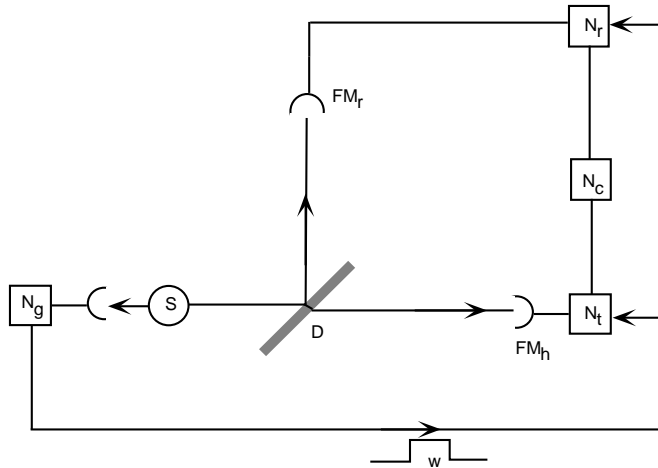


Figura 1.7: nesta montagem procura-se detectar disparos simultâneos dos dois contadores indicativos da eventual divisão do fóton

$N_c$  seria igual às taxas de contagem  $N_r$  e  $N_t$ . Por outro lado se o fóton não se dividir as coincidências serão muito menos frequentes pois serão devidas à presença simultânea de dois fótons no dispositivo, o que vimos ser extremamente raro.

Este argumento pode ser quantificado com grande facilidade. Na hipótese de divisão do fóton em duas partes seja  $\eta$  a probabilidade de meio fóton atingir um dos contadores  $FM_r$  ou  $FM_t$  dado que o outro fóton do mesmo decaimento atômico fez disparar o contador de referência  $FM_g$ . Sendo  $\gamma_r$  a eficiência de detecção de meio fóton por  $FM_r$  temos

$$N_r = \gamma_r \eta N_G \quad (1.14)$$

e de igual modo para  $N_t$

$$N_t = \gamma_t \eta N_G \quad (1.15)$$

Se meio fóton atinge um dos contadores a outra metade atinge o outro. Logo a taxa de coincidências

$$N_c = \gamma_r \gamma_t \eta N_G \quad (1.16)$$

Definindo um parâmetro de correlação  $\alpha = P_c / P_t P_r$  em que  $P_c \equiv N_c / N_G$ ,  $P_t \equiv N_t / N_G$ ,  $P_r \equiv N_r / N_G$ , são as probabilidades de haver coincidência ou detecção em cada um dos contadores num intervalo de activação obtêm-se

$$\alpha = \frac{N_c N_G}{N_t N_r} = \frac{1}{\eta} \geq 1 \quad (1.17)$$

Um valor de  $\alpha = 1$  significa que  $P_c = P_t P_r$  o que seria esperado se os acontecimentos de detecção em cada um dos contadores fossem totalmente independentes. Um valor de  $\alpha < 1$  indica *anticorrelação* entre as detecções. Os resultados estão reproduzidos na fig. 1.8 em que se

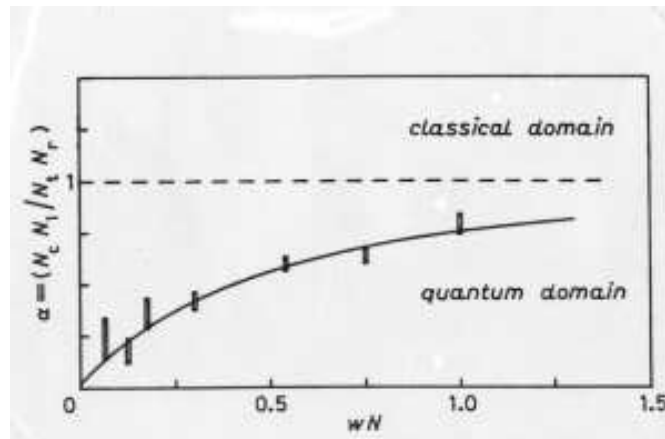


Figura 1.8: um valor do parâmetro  $\alpha$  inferior à unidade significa a o número de disparos simultâneos é menor do que se os disparos dos contadores fossem independentes [2].

representa  $\alpha$  em função do número médio de decaimentos atômicos num intervalo de activação. Não só os valores de  $\alpha$  são sempre inferiores a 1, como, quando a probabilidade de dois decaimentos ocorrerem num intervalo  $\omega$  diminui,  $\alpha$  diminui também. Encontramos um fóton inteiro num dos detectores e nenhum vestígio dele no outro.

## 1.4 A Função de Onda

Estes resultados colocam-nos problemas deveras curiosos. Um único fóton viaja por um dispositivo e tem um comportamento que depende da posição *relativa* de dois espelhos colocados a metros de distância. Mas quando procuramos evidência do seu “espalhamento” pelo dispositivo não encontramos nenhuma. O leitor avisado poderia dizer. “Mas não é o comportamento de um fóton que depende da posição relativa dos dois espelhos. é o comportamento de muitos. As oscilações das taxas de contagem da fig. 1.5 correspondem a medições de muitos fótons”. E assim falando estaria bem acompanhado. Há uma escola de pensamento que defende que as “supostas” propriedades ondulatórias dos objectos quânticos (não tomemos partido chamando-lhes partículas ou ondas) são propriedades de grandes números desses objectos. Com efeito se fizermos uma medição com um fóton obtemos um *click* num dos contadores (Deus sabe qual!) e nada podemos concluir. E se houvesse determinismo e o *click* caísse sempre no mesmo contador? Poderíamos concluir alguma coisa de uma única medição? Certamente teríamos que confirmar com muitas esse determinismo. Nem por isso negaríamos que as propriedade de originar o tal *click* pudesse ser atribuída a um fóton. Será que um dado estar viciado é uma propriedade de 1000 lançamentos?

Se levarmos em conta, como ficou claro da discussão desta experi-



ência, que entre duas medições tanto podia passar um dia como uma semana, como os 5 centésimos que de facto passaram, parece-me pouco sensato negar que a configuração completa do interferómetro influencia de facto o resultado de uma única experiência e que a sua descrição o deve reflectir.

Mas vamos por partes. Começemos por enfrentar a nossa incapacidade de saber com segurança em que contador vai terminar a sua existência o próximo fóton. Poderíamos defender o ponto de vista que a incapacidade é mesmo só nossa. Isto é, que no feixe há dois tipos de fóton os que vão para uma saída e os que vão para outra, e que se apenas fossemos capazes de os distinguir, o indeterminismo desapareceria. Este é o fundamento das chamadas variáveis escondidas. O ponto é que elas estão mesmo escondidas. Isto é, não só não sabemos hoje distinguir os dois hipotéticos tipos de fóton como não há nenhuma ideia, conceito, ou teoria que nos diga como o poderíamos fazer. Ao contrário do que por vezes se diz em exposições esquemáticas de filosofia de ciência, isso não seria impedimento a admitir essas variáveis escondidas se por essa via chegassemos a uma esquema racional, simples e conveniente de fazermos sentido deste comportamento (ao fim ao cabo quem já viu um quark?). Mas de facto não é isso que acontece. Chega-se a uma teoria muito mais simples se admitirmos que nada distingue dois fótons nesta experiência mas que o seu comportamento não é completamente determinado. Precisamos pois de uma maneira de atribuir probabilidades às várias possibilidades de detecção.

Suponhamos que bloqueamos o caminho II ( $M'$ ) no interferómetro. Qualquer fóton detectado terá viajado por  $I$ . Mas poderá terminar a sua existência em  $FM_h$  ou  $FM_v$ . Sejam então  $P_I(h)$  e  $P_I(v)$  as probabilidades de detecção do fóton na saída  $h$  e  $v$  respectivamente. É evidente que estas probabilidades não dependem da posição do espelho  $M'$  pois esse caminho está bloqueado. Bloqueando o feixe  $I$  em vez de  $II$  podemos definir de modo semelhante  $P_{II}(h)$  e  $P_{II}(v)$ . Nesta experiência estas probabilidades são todas iguais e não dependem da posição relativa dos dois espelhos. Tentemos agora responder á seguinte pergunta: com os dois caminhos disponíveis quais serão as probabilidades  $P(h)$  e  $P(v)$ ?

Vimos atrás, na segunda experiência, que cada fóton se encontra integralmente em um dos dois braços do interferómetro. Assim sendo pareceria seguro concluir que:

- i) Chegar a  $h$  é equivalente a chegar a  $h$  viajando por  $I$  ou por  $II$ .
- ii) Um fóton que viaje por um caminho tem um comportamento que não depende do outro estar ou não bloqueado.

Parece então claro que deveríamos ter  $P(h) = P_I(h) + P_{II}(h)$ ; mas já vimos que esta resposta está errada, pois com os dois caminhos abertos, a probabilidade  $P(h)$  depende da posição relativa dos dois espelhos enquanto  $P_I(h)$  e  $P_{II}(h)$  não.

No entanto se reflectirmos um pouco vemos que já sabemos calcular esta probabilidade. É que a energia depositada em cada um dos detectores num dado intervalo de tempo é simplesmente proporcional ao número

de fótons que lá são detectados. E essa energia pode ser calculada usando a representação clássica da radiação, que sabemos ser válida quando um grande número de fótons passa no interferómetro. Vimos atrás que podemos calcular a intensidade num dado ponto tomando o módulo do campo eléctrico complexo  $|E^{(+)}|^2$ . Punhamos então que a probabilidade de detecção de um fóton num dado ponto é proporcional ao quadrado do módulo do campo eléctrico nesse ponto

$$P(\mathbf{r}, t) \propto |E^{(+)}(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (1.18)$$

Se tivermos um dos caminhos bloqueados o campo num dos detectores é o que for determinado pelas leis de propagação (as Equações de Maxwell) pelo outro caminho. E obviamente não varia com a deslocação do espelho do caminho bloqueado. Mas se os dois caminhos estiverem abertos os campos correspondentes aos dois feixes somam-se na zona de interferência. Como vimos atrás o módulo do campo resultante terá oscilações com a variação da diferença de caminhos ópticos dos dois feixes. Para cada um dos dois canais de saída temos (ver eq.(1.10) )

$$\begin{aligned} p(\mathbf{r}, t) &\propto |E_I^{(+)}(\mathbf{r}, t) + E_{II}^{(+)}(\mathbf{r}, t)|^2 \\ &\propto \varepsilon_I^2 + \varepsilon_{II}^2 + 2\varepsilon_I\varepsilon_{II}\cos(\Delta\varphi) \\ &= P_I(\mathbf{r}, t) + P_{II}(\mathbf{r}, t) + 2\sqrt{P_I(\mathbf{r}, t)P_{II}(\mathbf{r}, t)}\cos(\Delta\varphi) \end{aligned} \quad (1.19)$$

Quando variamos a posição de um dos espelhos varia a diferença de fase  $\Delta\varphi$  e o terceiro termo da equação anterior origina as oscilações que se vêem na fig.(1.5).

Assim somos levados a associar a um só fóton um campo complexo, isto é, com uma amplitude e uma fase. A probabilidade de detecção do fóton num ponto é proporcional ao quadrado da amplitude desse campo. As equações que governam o comportamento desse campo são exactamente as equações do campo electromagnético clássico. Em particular esse campo obedece ao princípio de sobreposição o que dá origem aos fenómenos de interferência. Este campo passará a ser designado por função de onda.

### 1.4.1 A função de onda não é um campo clássico

Por esta altura o leitor já está acostumado a ver o título de uma secção contradizer as conclusões da anterior. Há de facto uma diferença fundamental entre uma função de onda e um campo clássico. O que vimos atrás é que as equações que governam um e outro podem ser do mesmo tipo ou até as mesmas como no caso presente. Mas uma lei física nunca se reduz a uma equação. As nossas leis tem que nos dizer o que acontece com contadores, espelhos, multímetros, balanças, osciloscópios, etc. À volta de uma equação tem que existir um agregado complexo de conceitos e suposições (por vezes difíceis de explicitar) mas sem os quais a equação fica vazia de conteúdo. No caso presente temos que considerar com mais cuidado a natureza deste campo associado ao movimento de um fóton.

Recordemos a segunda montagem da experiência de GRA. O campo eléctrico em cada um dos contadores é não nulo pois o fóton tem probabilidade idêntica de ser detectado em qualquer deles. Mas suponhamos que num dado instante o fóton é detectado em  $FM_r$ . Após esse instante qual é a probabilidade de o detectar em  $FM_t$ ? A experiência responde a essa questão: zero! Um fóton aparece num ou no outro dos contadores nunca nos dois! Em termos da nossa descrição isso significa que após a detecção em  $FM_r$  a função de onda em  $FM_t$  passa a ser zero (De facto ela passa a ser zero em todo o espaço porque aquele fóton não mais vai ser detectado em lado nenhum). E repare-se que não importa que a distância entre os dois detectores seja de um metro, um quilómetro ou um ano luz. Nenhum campo clássico tem este comportamento.

De facto um campo clássico é um objecto físico cujas características e propriedades podem ser especificadas sem qualquer referência ao processo de observação. As suas variações são totalmente determinadas pelas equações de campo. A função de onda, como campo de amplitude de probabilidade, é uma representação matemática dos resultados possíveis de observações e das respectivas probabilidades. Naturalmente uma observação, com a correspondente concretização de uma das ocorrências possíveis implica uma alteração dessa representação. Os famosos *saltos quânticos* são precisamente essas modificações nas amplitudes de probabilidade ocasionadas por observações .

Estamos já a tocar alguns dos problemas mais delicados da discussão sobre os fundamentos da mecânica quântica. Um caminho cheio de perigos e escolhos sobretudo se não tivermos o cuidado de clarificar o uso que fazemos da linguagem através da referência constante a experiências reais ou conceptuais. Voltemos então à experiência que servido de base a toda esta discussão para retirar dela mais uma lição.

A função de onda pode ter valores não nulos em regiões macroscopicamente distantes, como por exemplo nos dois braços de um interferómetro. No entanto, é toda a partícula que podemos encontrar numa dessas regiões. Nessa altura nada aparece na outra. Poderíamos pensar então que uma tal função de onda apenas traduzia o nosso desconhecimento sobre a verdadeira posição da partícula e que na realidade ela já teria uma das duas posições . O problema é que essas duas partes da função de onda podem interferir ao reunir-se á saída do interferómetro. Ficariamos então na desconfortável posição de ter que explicar como é que o comportamento de um objecto físico pode depender do (des)conhecimento que temos das suas propriedades! Por outras palavras: *atribuição de uma posição definida à partícula que viaja no interferómetro, fica esvaziada de sentido pelo facto de o comportamento da partícula à saída do mesmo depender da configuração relativa dos dois braços do interferómetro*. Talvez seja então mais prudente não nos comprometermos sobre as andanças dos fótons entre medições e contentarmo-nos para já com o facto de podermos prever as probabilidades de eles nos surgirem num dado ponto.

Resumamos então o que esta experiência nos ensinou sobre a função de onda.

- i) Associamos ao estado de um fóton um campo complexo (amplitude e fase) definido em cada ponto do espaço. O quadrado da sua

amplitude dá a probabilidade de detecção do fóton.

- ii) Este campo obedece ao princípio de sobreposição, e as suas equações de propagação são semelhantes às equações que governam o comportamento dos campos clássicos. No caso de fótons são as equações de Maxwell, nem mais!
- iii) esta semelhança matemática não deve ofuscar-nos para as diferenças conceptuais entre um campo clássico e um campo de amplitude de probabilidade.

## 1.5 Não só Fótons

Este comportamento quântico dos fótons é, no mínimo, bizarro. Mas felizmente (ou infelizmente?) essa bizzaria é universal. Aplica-se não só a fótons com a electrões, neutrões, prótons, mesões, a todo o tipo de partículas e até a bolas de ténis. Mas as condições em que é possível observar os aspectos ondulatórios variam sendo em geral mais restritivas para partículas com massa do que para fótons. As razões são de dois tipos.

As primeiras são, digamos, acidentais. O comprimento de onda associado aos fótons (luz visível,  $\lambda \approx 5000\text{\AA}$ ) são bastante superiores aos de electrões ou neutrões nas situações mais correntes ( $\lambda \approx 1\text{\AA}$ ). Daí resulta que, no caso de electrões ou neutrões, pequeníssimas variações de caminhos ópticos originam várias oscilações dos padrões de interferência e estes são mais difíceis de observar.

A segunda razão é mais fundamental, mas também mais subtil, e tem a ver com algo que não chegaremos a discutir, as estatísticas de partículas idênticas. O que acontece é que é fácil conseguir estados em que muitos fótons são descritos pela mesma função de onda. Nesse caso a função de onda adquire as propriedades de um campo clássico porque qualquer processo de detecção envolve um número elevado de fótons, isto é, energias macroscópicas. Devido ao princípio de exclusão de Pauli isso não é possível para electrões ou neutrões. Por isso a teoria clássica descreve a radiação como uma onda e os electrões como partículas. Mas no comportamento ao nível uma partícula nada distingue, no essencial, um feixe de luz de um de electrões ou neutrões. Na referência [4] o leitor encontrará a descrição de um interferómetro em tudo idêntico ao que aqui foi descrito, mas para feixes de neutrões e poderá confirmar esta afirmação.

Daqui para a frente falaremos sobretudo de electrões lentos (com velocidade muito inferior á da luz) para evitar juntar as complicações da Relatividade às da mecânica quântica. A equação de campo da função de onda para este caso foi descoberta por Schrödinger e baptizada com o seu nome.

## Capítulo 2

# Energia e Estados Estacionários

### 2.1 Introdução

No ano de 1900 Planck (com muita relutância [1]) fez nascer a física quântica ao sentir-se obrigado, para justificar a sua lei da radiação do corpo negro, a postular uma relação entre os valores possíveis de energia de um oscilador e a sua frequência. Cinco anos mais tarde Einstein foi mais longe ao sugerir que a energia do campo electromagnético estava quantificada em porções  $E = \hbar\omega$  em que  $\hbar$  era a constante introduzida por Planck dividida por  $2\pi$  e  $\omega$  a frequência da radiação. Sabemos que Einstein fez esta sugestão a propósito do efeito fotoeléctrico que consiste na emissão de electrões por um material por incidência de luz.

O que é interessante do nosso ponto de vista é pensar no modo como a energia e frequência que entram na relação de Planck-Einstein,  $E = \hbar\omega$ , podem ser medidas. Recordemos que a energia é obtida, no contexto do efeito fotoeléctrico, medindo a energia cinética dos electrões emitidos. Inferimos daí a energia dos fotões admitindo que numa interacção elementar a energia do fotão é transferida para um electrão. Por outras palavras,  $E$  é medida aplicando a conservação de energia a uma colisão entre duas partículas. Por outro lado a frequência  $\omega$  caracteriza a radiação. É determinada, em geral, por uma medição de um comprimento de onda (através de uma experiência de interferência) que podemos relacionar com a frequência usando as leis de propagação da luz ( $\omega = 2\pi c/\lambda$ ). Ou seja a frequência aparece relacionada com uma descrição ondulatória.

Como poderemos compreender esta relação no contexto da função de onda introduzida no capítulo anterior? Vimos como podemos associar a uma partícula um campo de amplitude de probabilidade. Iremos ver que certas configurações deste campo tem uma evolução temporal particularmente simples, nomeadamente

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \quad (2.1)$$

Estes estados estão associados a valores bem definidos de energia dados pela relação de Planck-Einstein,  $E = \hbar\omega$ . Uma vez que a Eq.2.1, que

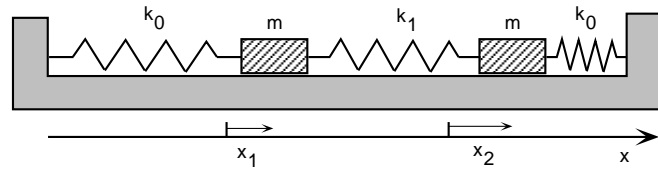


Figura 2.1: Dois Osciladores acoplados

específica a evolução temporal de um estado, é válida para qualquer  $t$ , um estado deste tipo é sempre caracterizado pelo mesmo valor de  $\omega$ , ou seja pelo mesmo valor de energia. Surge assim uma associação muito íntima entre a conservação de energia e a evolução temporal dos estados. Vamos ver que os estados com evolução temporal descritos pela Eq.2.1 são, fundamentalmente, os modos normais do campo de amplitude de probabilidade. Invocaremos a análise em modos normais de alguns sistemas clássicos para facilitar a compreensão do caso quântico.

## 2.2 Modos Normais de Vibração em Física clássica.

### 2.2.1 Oscilação harmónica

Em Física designamos por oscilador harmónico simples, um sistema com um grau de liberdade, que tem uma posição de equilíbrio definida e uma força restauradora que varia linearmente com o deslocamento dessa posição. Os exemplos canónicos são uma massa ligada a uma mola ou um pêndulo em oscilações de pequena amplitude. É por demais sabido que um tal sistema tem movimentos de oscilação sinusoidal no tempo

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t + \theta) \quad (2.2)$$

A frequência  $\omega$  é característica de cada oscilador, mas as constantes  $x_0$  e  $\theta$  são determinadas pelas condições iniciais. O movimento de um tal oscilador fica então totalmente definido por uma amplitude  $x_0$  e uma fase  $\theta$ . Por outras palavras, podemos caracterizar o movimento por uma amplitude complexa.  $\hat{x}_0 = x_0 \exp(i\theta)$ . Como se viu no apêndice A uma função como a da Eq.2.2 corresponde à projecção no eixo real de um número complexo  $x_0 e^{i(\omega t + \theta)}$  que roda com velocidade angular  $\omega$ . O seu módulo é  $x_0$  e a sua fase em  $t = 0$  é  $\theta$ .

### 2.2.2 Dois osciladores acoplados

Consideremos o sistema de duas massas da Fig.?? em oscilação na direcção das molas. Porque a força numa das massa depende da posição da outra não é fácil adivinhar como eles se irão mover para uma

## 2.2. MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO EM FÍSICA CLÁSSICA. 23

configuração inicial arbitrária. Mas certas configurações são particularmente simples. Por exemplo, se pusermos

$$x_1(t) = x_2(t) \equiv A(t) \quad (2.3)$$

a mola do meio tem um comprimento que não varia e as equações de Newton para as duas massas reduzem-se a

$$m \frac{d^2 x_1(t)}{dt^2} = -k_0 x_1(t) \quad (2.4)$$

$$m \frac{d^2 x_2(t)}{dt^2} = -k_0 x_2(t) \quad (2.5)$$

ou seja

$$m \frac{d^2 A(t)}{dt^2} = -k_0 A(t) \quad (2.6)$$

que é a equação de um oscilador com uma frequência  $\omega_0 = \sqrt{k_0/m}$ . A solução é pois  $A(t) = A_0 \cos(\omega_0 t + \theta)$ . O leitor pode talvez adivinhar que uma outra solução, igualmente simples, é obtida pondo  $x_1(t) = -x_2(t) = B(t)$  pois nesse caso as forças restauradoras em cada uma das massas são simétricas e valem, para a massa da esquerda,  $-(k_0 x_1 + k_1(x_1 - x_2)) = -(k_0 + 2k_1)B(t)$  ou seja

$$m \frac{d^2 B(t)}{dt^2} = -(k_0 + 2k_1)B(t). \quad (2.7)$$

De novo a equação de um oscilador simples mas com uma frequência diferente da anterior,  $\omega_1 = \sqrt{(k_0 + 2k_1)/m}$ .

Para o primeiro modo de vibração podemos escrever

$$x_1(t) = a_1 A(t); \quad x_2(t) = a_2 A(t) \quad (2.8)$$

e de modo semelhante para o segundo

$$x_1(t) = b_1 B(t); \quad x_2(t) = b_2 B(t) \quad (2.9)$$

em que as constantes  $a_1, a_2$  e  $b_1, b_2$  podem ser fixadas de uma vez por todas ( $a_1 = 1, a_2 = 1, b_1 = 1, b_2 = -1$ ) e  $A(t)$  e  $B(t)$  são soluções de um oscilador harmónico simples. Nestes modos de vibração, *modos normais*, todos os graus de liberdade têm uma oscilação harmónica com a mesma frequência e relações de fase fixas. Isto é, a oscilação fica completamente caracterizada por uma amplitude e uma fase exactamente como no caso do oscilador com um grau de liberdade. As constantes  $a_i$  e  $b_i$  definem a forma dos modos normais.

Mas, se um modo normal fica totalmente caracterizado por uma fase e uma amplitude, não pode ser o movimento mais geral pois existem neste problema quatro condições iniciais a satisfazer, duas posições e duas velocidades. Por exemplo a configuração inicial  $x_1(0) = u, x_2(0) = 0$ , com velocidades nulas, é impossível de satisfazer supondo que o sistema oscila num dos modos normais.

Felizmente destas duas soluções é possível construir com facilidade qualquer uma. Com efeito as equações de movimento são lineares, isto

é, se  $x_1(t) = f_1(t)$ ,  $x_2(t) = f_2(t)$  e  $x_1(t) = g_1(t)$ ,  $x_2(t) = g_2(t)$  são dois movimentos possíveis, então  $x_1(t) = f_1(t) + g_1(t)$ ,  $x_2(t) = f_2(t) + g_2(t)$  também é. Isto resulta não só do facto de as acelerações de cada massa serem a soma das acelerações que teriam nos dois movimentos considerados, mas também do facto de as forças serem lineares. Se somarmos dois deslocamentos as forças resultantes são a soma das forças correspondentes a cada um. Isto significa que podemos ter o seguinte movimento

$$x_1(t) = a_1A(t) + b_1B(t) \quad (2.10)$$

$$x_2(t) = a_2A(t) + b_2B(t) \quad (2.11)$$

O que é realmente interessante é que *qualquer solução das equação de movimento se pode exprimir nesta forma*. Com efeito esta solução tem 4 contantes arbitrárias, as duas amplitudes e fases dos dois modos normais, que podem ser fixadas de modo a satisfazer quaisquer condições iniciais. E fixadas estas o movimento fica univocamente determinado. Assim, neste caso muito simples de um sistema com equações de movimento lineares encontramos o seguinte:

- i) Existem modos normais de vibração em que todas as partes do sistema oscilam com a mesma frequência e relações de fase fixas.
- ii) O movimento de um modo normal é idêntico ao de um oscilador simples ficando totalmente determinado por uma amplitude e uma fase.
- iii) O movimento mais geral é uma soma de modos normais e fica então univocamente determinado dando para cada um deles a respectiva amplitude e fase. Uma vez que as condições iniciais determinam também o movimento, isso significa que as condições iniciais definem a amplitude e a fase de cada modo normal presente num dado movimento.

As funções  $A(t)$  e  $B(t)$  do nosso exemplo caracterizam o movimento tão completamente como as coordenadas originais  $x_1(t)$  e  $x_2(t)$  (ver Eqs.2.10 e 2.11); são designadas por coordenadas normais. A sua evolução temporal é a mais simples possível, uma oscilação harmónica.

Esta análise pode ser com facilidade generalizada para sistemas lineares com um número  $N$  arbitrário de graus de liberdade ( $N$  coordenadas de posição). Encontramos exactamente  $N$  modos normais como é necessário para garantir que uma combinação linear deles tem a latitude suficiente para satisfazer  $2N$  condições iniciais. O conjunto de frequências dos modos normais é o espectro do sistema.

O conceito de modo normal mantém a sua validade mesmo no caso de campos, em que a configuração do sistema tem que ser indicada, não por  $N$  coordenadas, mas por uma função  $\psi(x)$  com um valor definido em cada ponto de uma dada região (sistemas com número infinito de graus de liberdade). Em situações em que o *princípio de sobreposição* seja válido, isto é se  $\psi_1(x, t)$  e  $\psi_2(x, t)$  designam dois movimentos possíveis  $a\psi_1(x, t) + b\psi_2(x, t)$  é também um movimento possível (para qualquer



valor das constantes  $a$  e  $b$ ), é possível definir-se modos normais de vibração e exprimir qualquer movimento como soma de modos normais. A análise detalhada dessa situação exige ferramentas matemáticas desadequadas a este tipo de curso, mas a discussão de um caso concreto permitir-nos-á tirar as conclusões mais importantes.

### 2.2.3 Modos Normais de um Campo

Consideremos uma corda elástica, tensa, em vibração transversal num dado plano e representemos o deslocamento transversal da posição de equilíbrio por  $\psi(x, t)$ . É um exemplo muito simples de um sistema com um número infinito de graus de liberdade, nomeadamente, os deslocamentos em cada ponto da corda.

O que constituiria um modo normal para um tal sistema? Recordando o que aprendemos na secção anterior esperaríamos que todos os pontos da corda tivessem uma oscilação harmónica com a mesma frequência ;

$$\psi(x, t) = \phi(x)a \cos(\omega t + \theta) = \phi(x)A(t) \quad (2.12)$$

Neste caso a função  $\phi(x)$  determina a forma do modo. Existirão movimentos deste tipo? Isso depende da equação que determina a evolução deste campo. No caso presente ela tem a forma

$$\text{curvatura de } \psi \text{ no ponto } x \propto \text{aceleração do ponto } x \quad (2.13)$$

A razão é simples. Se olharmos para um segmento da corda que está rectilíneo vemos que as tensões nas extremidades têm uma resultante com componente nula na direcção do deslocamento transversal (Fig.2.3). Mas se o segmento tiver curvatura (o seu declive variar de um extremo ao outro) há uma força na direcção transversal (Fig.2.4 ). A equação escrita acima diz que a aceleração do segmento é proporcional a essa força.

Para um modo normal devemos ter

$$A(t) = a \cos(\omega t + \theta) \quad (2.14)$$

e a aceleração do ponto  $x$  será

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} = \phi(x) \frac{d^2 A(t)}{dt^2} = -\omega^2 \phi(x) A(t) \quad (2.15)$$

Para a curvatura de  $\psi(x, t)$  teremos

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} A(t); \quad (2.16)$$

a curvatura é proporcional à curvatura da forma do modo,  $\phi(x)$ . Não é difícil concluir que a função da Eq.2.12 será uma solução se  $\phi(x)$  satisfizer a condição

$$\text{curvatura de } \phi \text{ no ponto } x = \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} \propto -\omega^2 \phi(x) \quad (2.17)$$

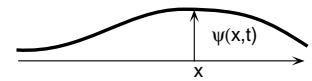


Figura 2.2: vibrações transversais numa corda.

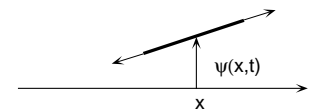


Figura 2.3: as tensões na extremidade do segmento anulam-se.

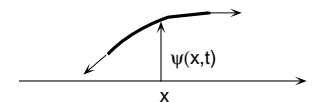


Figura 2.4: Se o segmento tiver curvatura as tensões na suas extremidades não se anulam

Esta equação determina a forma do modo  $\phi(x)$ . As funções cuja segunda derivada é proporcional à própria função e de sinal contrário são as funções sinusoidais. Se

$$\phi(x) = \text{sen}(kx + \eta) \quad (2.18)$$

a Eq.2.17 será verificada se

$$\omega^2 \propto k^2. \quad (2.19)$$

Note-se que a equação de campo, ao relacionar a variação espacial da campo (a curvatura) com a sua variação temporal, determina a relação entre a frequência  $\omega$  (variação de fase por unidade de tempo) com  $k$  (variação de fase por unidade de comprimento).

Obtemos então um solução das equações de campo da forma

$$\psi(x, t) = \text{sen}(kx + \eta)a \cos(\omega t + \theta) \quad (2.20)$$

Esta função satisfaz a equação de campo para qualquer frequência e, com efeito, uma corda infinita tem um espectro contínuo. Mas se a corda for finita é necessário especificar que condições deve satisfazer a solução nos extremos. Por exemplo se ela estiver fixa nos pontos de coordenadas  $x = 0$  e  $x = L$  teremos que ter  $\eta = 0$  e  $kL$  múltiplo de  $\pi$  para que  $\phi(0) = \phi(L) = 0$ ; logo

$$k_n = n \frac{\pi}{L}, \quad (n \text{ inteiro}) \quad (2.21)$$

Esta condição fixa um conjunto discreto de frequências ( $\omega_n \propto n\pi/L$ ) e modos normais. O espectro passa a ser discreto. Como no caso da secção anterior o movimento mais geral da corda é uma combinação linear de modos normais,

$$\psi(x, t) = A_1(t)\text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) + A_2(t)\text{sen}\left(\frac{2\pi x}{L}\right) + \dots \quad (2.22)$$

em que, de novo, as coordenadas normais executam uma oscilação harmónica simples,

$$A_1(t) = A_1 \cos(\omega_1 t + \theta_1) \quad (2.23)$$

$$A_2(t) = A_2 \cos(2\omega_1 t + \theta_2) \quad (2.24)$$

$$\vdots \quad (2.25)$$

$$(2.26)$$

com  $\omega_1 \propto \pi x/L$ . As amplitudes e fases dos modos normais determinam completamente o movimento através desta equação. Isto significa também que o valor da amplitude de cada modo normal (assim como a fase) fica definido pelas condições iniciais e não mais varia durante o movimento. Os modos normais neste caso são em número infinito. É assim que funciona a corda de uma guitarra!

### 2.2.4 Modos Normais na representação Complexa

Porque é que os sistemas lineares, que obedecem ao princípio de sobreposição, têm como movimentos possíveis, modos normais

$$\psi(x, t) = \phi(x) \cos(\omega t + \varphi)? \quad (2.27)$$

A resposta a esta pergunta obriga-nos a olhar para soluções complexas das equações de movimento. No caso de um campo clássico,  $\psi(x, t)$  corresponde a uma grandeza mensurável directamente (deslocamento, velocidade, etc) e, por isso, só as soluções em que  $\psi(x, t)$  é real têm interesse físico. Mas há duas razões para considerar soluções complexas das equações de movimento. Mesmo no caso clássico podemos aprender algo sobre a estrutura das soluções que não seja evidente se considerarmos apenas soluções reais. Por outro lado, no caso quântico, o significado físico de  $\psi(x, t)$  não obriga a que seja real.

Como exemplo escrevamos mais uma vez a equação de movimento de um oscilador harmónico (pode ser a equação da coordenada de um modo normal)

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -\omega^2 x(t) \quad (2.28)$$

com a solução geral, real

$$x(t) = x_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (2.29)$$

No apêndice A mostramos que no plano complexo existe uma relação entre as funções sinusoidais e a exponencial. A função

$$e^{i\alpha t} \equiv \cos \alpha t + i \sin \alpha t \quad (2.30)$$

tem uma derivada temporal

$$\frac{d}{dt} e^{i\alpha t} = i\alpha e^{i\alpha t} \quad (2.31)$$

o que implica que se  $\alpha^2 = \omega^2$  ( $\alpha = \pm\omega$ ), será uma solução complexa da equação de movimento. Como a equação de movimento tem coeficientes reais e é linear, a parte real e a parte imaginária de uma solução complexa são por sua vez soluções reais. Pondo  $z(t) = a(t) + ib(t)$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 z(t)}{dt^2} + \omega^2 z(t) &= \quad (2.32) \\ &= \left( \frac{d^2 a(t)}{dt^2} + \omega^2 a(t) \right) + i \left( \frac{d^2 b(t)}{dt^2} + \omega^2 b(t) \right) \quad (2.33) \end{aligned}$$

O segundo membro só será nulo se forem nulas as respectivas parte real ( $a(t)$  é solução) e imaginária ( $b(t)$  é solução).

A existência de modos normais pode então ser associada ao facto de existirem soluções complexas das equações de campo na forma

$$\psi(x, t) = \phi(x) e^{i\omega t} \quad (2.34)$$

Existe uma razão profunda pela qual a maior parte das equações de campo têm soluções deste tipo e tem a ver com a simetria de translação no tempo. Imaginemos um movimento  $\psi(x, t)$  determinado por uma dada condição inicial

$$\psi(x, 0) = f(x) \quad (2.35)$$

com velocidade inicial nula em todos os pontos. Suponhamos, agora que estas condições são impostas, não no instante  $t = 0$ , mas noutro instante  $t = t_0$ . A arbitrariedade de escolha de origem do tempo, implica que para campos com condições externas não dependentes do tempo teremos uma nova solução

$$\psi_2(x, t) = \psi(x, t - t_0) \quad (2.36)$$

ou seja, o movimento que no instante  $t = t_0 + \tau$  toma o valor que o anterior tomava em  $t = \tau$ . Esta propriedade é uma simetria de translação no tempo. As soluções complexas têm um comportamento particularmente simples numa translação temporal

$$e^{i\omega(t-t_0)} = e^{-i\omega t_0} e^{i\omega t} = \text{const} \times e^{i\omega t} \quad (2.37)$$

Trata-se da *mesma solução* multiplicada por uma constante. Por outras palavras estas soluções *têm a mesma simetria que as equações de movimento*. É daqui que resulta a universalidade de soluções deste tipo.

Seja como for, a lição principal a tirar desta discussão é que, em geral, os modos normais de uma equação de movimento linear podem encontrar-se na forma

$$\psi(x, t) = \phi(x)e^{i\omega t} \quad (2.38)$$

Em física clássica, as soluções fisicamente interessantes são a parte real de soluções complexas:

$$x(t) = \Re x_0 e^{i(\omega t + \theta)} \quad (2.39)$$

## 2.3 A equação de Schrödinger

### 2.3.1 Modos Normais do campo Electromagnético

O estudo completo dos modos normais do campo electromagnético, obrigar-nos-ia a considerar em detalhe as equações de Maxwell e está fora de questão neste contexto. Aqui pretendemos apenas salientar aspectos gerais que são comuns a qualquer campo numa situação de homogeneidade espacial.

No vazio, na ausência de cargas, todos os pontos são equivalentes. Imaginemos uma dada componente do campo eléctrico num modo normal

$$E(\mathbf{r}, t) = \Re \epsilon(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (2.40)$$

Dada a homogeneidade espacial, se substituirmos  $\epsilon(\mathbf{r})$  por  $\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{a})$  deveremos ter também um modo normal. Será o *mesmo* modo normal se  $\epsilon(\mathbf{r})$  corresponder a uma onda plana, isto é

$$\epsilon(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}; \quad (2.41)$$

com efeito,

$$\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{a})} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \text{const} \times e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.42)$$

A existência de soluções deste tipo está, então, relacionada com a simetria de translação espacial, do mesmo modo que a de modos normais corresponde à simetria de translação temporal. Não é pois de admirar que todos os campos, em situações homogêneas, tenham modos normais que são ondas planas. O módulo do vector de onda  $k$ , é a variação de fase por unidade de deslocamento na direcção de  $\mathbf{k}$  (a direcção dos raios). As equações de Maxwell, no caso do campo electromagnético, determinam a relação entre  $k$  (e o comprimento de onda  $\lambda = 2\pi/k$ ) e a frequência  $\omega$ ,  $k = \omega/c$ .

O campo eléctrico é a onda de amplitude de probabilidade de um fóton. Por outro lado, um fóton no vazio tem uma energia dada por  $E = \hbar\omega$  de acordo com as propostas de Planck e Einstein. A teoria electromagnética clássica associa a uma onda plana com uma intensidade  $I$  (energia por unidade de tempo e de área) uma quantidade de movimento, na direcção de propagação (por unidade de tempo e de área)  $I/c$ . Este facto seria facilmente explicado se cada fóton tivesse uma quantidade de movimento  $p = \hbar\omega/c = \hbar k$ . Encontramos pois uma forte indicação no sentido de associar a uma onda plana do campo electromagnético com frequência  $\omega$  e vector de onda  $\mathbf{k}$  um fóton de energia e quantidade de movimento:

$$\begin{aligned} E &= \hbar\omega \\ \mathbf{p} &= \hbar\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Foi a experiência do efeito de Compton que veio confirmar plenamente estas equações. Nessa experiência, radiação de frequência muito elevada incide sobre átomos. A radiação é difundida sofrendo um desvio e uma variação de frequência. Simultaneamente é detectada a emissão de electrões de cuja velocidade pode ser medida. Para os fótons mede-se então a frequência e o vector de onda *antes* ( $\omega, \mathbf{k}$ ) e *depois* ( $\omega', \mathbf{k}'$ ) da interacção. Sendo conhecida a energia e quantidade de movimento dos electrões emitidos ( $E, \mathbf{p}$ ) e podendo os seus valores iniciais ser considerados nulos dado que  $E$  é muito superior, em módulo, às energias dos electrões nos átomos, verificou-se que a interacção pode ser descrita como um colisão entre um electrão e um fóton em que se verificam as leis de conservação de energia e quantidade de movimento:

$$\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} \quad (2.44)$$

$$E + \hbar\omega' = \hbar\omega \quad (2.45)$$

Estas equações confirmam pois a identificação de  $\hbar\omega$  e  $\hbar\mathbf{k}$  (características de uma onda plana) como a energia e quantidade de movimento de uma partícula, o fóton.

### 2.3.2 A equação de onda para o electrão

A teoria do campo electromagnético (em particular as respectivas equações de campo) estava bem desenvolvida antes de os aspectos corpuscu-

lares dos fotões se tornarem patentes. No caso dos electrões e das outras partículas constituintes da matéria, no seu estado corrente, a ordem das descobertas foi invertida. A natureza corpuscular e discreta destas *entidades* foi estabelecida com a respectiva descoberta. A identificação do fotão como partícula de radiação, com uma energia determinada pela respectiva frequência, veio mostrar que o espectro de riscas dos átomos resultava da existência de valores de energia discretos o que, só por si, reveleva que a dinâmica destas partículas teria que ser muito diferente da newtoniana. Em 1913, Bohr assumiu esta necessidade ao propor o seu famoso postulado de que de todas as órbitas clássicamente permitidas só algumas são possíveis e estáveis. Precisamente aquelas em que o momento angular do electrão (órbita circular) vale

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (2.46)$$

com  $n$  inteiro. A aplicação das leis da mecânica clássica ao movimento do electrão no campo coulombiano do núcleo, juntamente com esta restrição, conduziu Bohr à determinação das energias possíveis como

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me'^4}{2\hbar^2} \quad (2.47)$$

( $e'^2 \equiv e^2/4\pi\epsilon_0$ ). Esta previsão correspondia de facto ao espectro experimental do átomo de hidrogénio.

A hipótese de Bohr é absolutamente incompreensível no contexto da Física clássica, no âmbito da qual é formulada. Durante 13 anos os físicos tiveram condições semelhantes a esta *enxertadas* em teorias clássicas com as quais continuavam a calcular as órbitas. Era bem claro para muitos físicos (mais até para Bohr do que para alguns daqueles que exploraram e desenvolveram as suas ideias) que esta situação era provisória e que o seu postulado teria que resultar de uma teoria mais englobante, que, não só desse conta do comportamento de partículas microscópicas, mas também contivesse a mecânica clássica em limites apropriados. Esta tinha a sua validade e domínios de aplicabilidade bem estabelecidos.

Louis De Broglie abriu uma porta muito importante no caminho para essa teoria ao propor que o carácter ondulatório e corpuscular da radiação era também extensível aos electrões. As suas ideias foram brilhantemente confirmadas quando Davisson e Germer, realizaram experiências de difracção (um fenómeno que é, no essencial, a interferência de um grande número de ondas) com electrões.

Coube a Schrödinger o passo importante de descobrir a equação de campo para o electrão. O significado desse campo iludiu Schrödinger, como referimos no Cap.1, mas isso não o impediu de adivinhar correctamente a equação correspondente no limite não relativista (a equação relativista foi descoberta alguns anos mais tarde por Dirac). Felizmente a velocidade dos electrões nos átomos (pelo menos nos mais leves) é bastante inferior à da luz.

Schrödinger inspirou-se numa formulação avançada da mecânica clássica. A equação a que chegou não é mais complexa que muitas das equações de campo da física clássica. É, certamente, muito mais simples

que as equações do electromagnetismo. Apesar disso um estudo completo dessa equação exige uma sofisticação matemática superior à que se presume neste curso. Por isso filosofia que vamos seguir é tentar compreender alguns aspectos gerais das suas soluções que são semelhantes aos que ocorrem em contextos clássicos mais familiares. De momento analisemos certos argumentos que nos permitem tornar plausível a forma dessa equação.

Começemos por considerar um electrão não sujeito a forças. Trata-se de uma situação de homogeneidade espacial semelhante à que discutimos a propósito do campo electromagnético. Será então de esperar encontrar soluções do tipo onda plana:

$$\psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)} \quad (2.48)$$

(para simplificar suponhamos apenas uma dimensão). Recorde-se a este propósito que, como referimos no primeiro capítulo, existe uma notável unidade de comportamento entre todos os tipos de partícula. Esta função de onda deve descrever um electrão com energia  $E = \hbar\omega$  e quantidade de movimento  $p = \hbar k$ . Mas, para um electrão, sabemos que

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.49)$$

ou seja

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (2.50)$$

Recordemos que no caso da corda vibrante tínhamos uma relação de dispersão

$$\omega^2 \propto k^2 \quad (2.51)$$

que era o resultado de uma equação

$$-\text{aceleração do ponto } x \propto -\text{curvatura de } \psi \text{ no ponto } x \quad (2.52)$$

O factor  $\omega^2$  é o resultado de derivar duas vezes a função  $e^{i\omega t}$  que caracteriza um modo normal. Para obter a relação de dispersão da eq.(2.45) Schrödinger escreveu

$$i \times \text{velocidade de } \psi \text{ do ponto } x \propto -\text{curvatura de } \psi \text{ no ponto } x \quad (2.53)$$

ou mais precisamente

$$i \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.54)$$

A curvatura aparece associada à energia cinética da partícula.

O próximo passo é generalizar a equação de campo para uma partícula sujeita a forças, com uma energia potencial  $V(x)$ :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x) \quad (2.55)$$

Parece claro comparando as eqs.(2.44) (2.49) e (2.50) que deveremos neste caso adicionar um termo à eq.(2.49). Schrödinger tentou um termo

de energia potencial que, como o de energia cinética fosse linear na função de onda. Desse modo o princípio de sobreposição seria verificado pelas soluções da equação de campo, assim como todas as suas consequências (modos normais, interferência, difracção, etc). A equação que propôs foi

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t) \quad (2.56)$$

convenientemente generalizada para movimento a três dimensões .

Schrödinger aplicou esta equação ao átomo de hidrogénio usando o potencial Coulombiano  $V(\mathbf{r}) = (e^2/4\pi\epsilon_0 r)$ . Começou por procurar modos normais

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})e^{i\omega t} \quad (2.57)$$

e encontrou para as frequências possíveis os valores que Bohr tinha encontrado

$$\omega_n = \frac{E_n}{\hbar} = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{2\hbar^3} \quad (2.58)$$

É pois bem fundada a identificação dos modos normais da forma da eq.(2.52) com estados de energia  $E_n = \hbar\omega$ .

### 2.3.3 Estados de energia para o electrão numa caixa

Para aclarar ideias consideremos o exemplo concreto de um electrão confinado a mover-se a uma dimensão entre dois pontos  $x = 0$  e  $x = L$ . A equação de Schrödinger é muito semelhante à da corda vibrante estudada na secção anterior.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \times \text{curvatura de } \psi(x, t) = i\hbar \times \text{derivada temporal de } \psi(x, t) \quad (2.59)$$

A derivada temporal da exponencial é simplesmente (ver âpendice A)

$$\frac{d}{dt} e^{-i\omega t} = -i\omega e^{-i\omega t} \quad (2.60)$$

e portanto a equação para o modo normal é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \times \text{curvatura de } \phi(x) = \hbar\omega\phi(x) \quad (2.61)$$

A única diferença entre esta equação e a eq.(2.15) para a corda vibrante, é que a curvatura é agora proporcional à frequência, não ao seu quadrado. As soluções são novamente as funções sinusoidais. Se impusermos as mesmas condições fronteira de anulamento da função de onda nos extremos<sup>1</sup> obtemos para a forma dos modos, exactamente como antes

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}(k_n x) \quad (k_n = n \frac{\pi}{L}, \quad n \text{ inteiro}) \quad (2.62)$$

<sup>1</sup>Mostra-se a partir da própria equação de Schrödinger, que estas condições são correctas na situação em que se considera que a região à esquerda de 0 e à direita de  $L$  são inacessíveis.

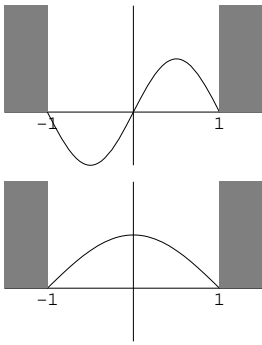


Figura 2.5: Estado fundamental e primeiro excitado de um electrão numa caixa



e as energias

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} \quad (2.63)$$

(o factor  $\sqrt{2/L}$  é determinado pela condição de normalização)

Não há nada de estranho em um campo ter um espectro de *frequências* discreto. Todos os campos clássicos confinados a regiões finitas os têm. Mas a sua energia está relacionada com a sua amplitude de vibração; enquanto que em física quântica surge uma identificação entre o espectro de frequências próprias e o espectro de energias.

### 2.3.4 Coordenadas normais em Mecânica Quântica

Um dos aspectos curiosos da discussão anterior é que, se a função de onda do sistema for do tipo da eq.(2.24) a probabilidade de encontrar a partícula em qualquer ponto  $P(\mathbf{r}, t) = |\psi(x, t)|^2 = |\phi(x)|^2$  é independente do tempo. Estes estados são, por essa razão, designados por estacionários. Mas tal como no caso clássico nem todas as soluções da equação de movimento são deste tipo. Como a equação de Schrödinger é linear podemos ter combinações lineares arbitrarias de soluções estacionárias

$$\psi(x, t) = a_1 \phi_1(x) e^{-i\omega_1 t} + a_2 \phi_2(x) e^{-i\omega_2 t} \dots \quad (2.64)$$

Acontece ainda, de novo como no caso clássico, que esta decomposição é possível para qualquer solução da equação de Schrödinger e é única. A função de onda fica univocamente determinada se conhecermos as amplitudes

$$\{a_1 e^{-i\omega_1 t}, a_2 e^{-i\omega_2 t}, \dots\} \quad (2.65)$$

. A questão que certamente se estará a formar na mente do leitor é como interpretar estado da eq.(2.30) no que diz respeito à energia? Não é um estado caracterizado por uma dada frequência. Como interpretar a relação de Planck-Einstein? Na realidade já encontramos uma situação semelhante em relação a outra grandeza física — a posição. Ao descrevermos uma partícula através de uma função de onda não lhe atribuímos uma posição definida. Apenas especificamos a sua distribuição de probabilidade. Não devemos pois admirar-nos se esta situação se estender a outras grandezas físicas. Parece pois plausível (e revela-se correcto) interpretar o estado da eq.(2.30) como especificando uma situação em que a energia não tem um valor definido. Ao ser medida, num sistema descrito por esta função de onda, o valor obtido poderá ser  $E_1 = \hbar\omega_1$ , ou  $E_2 = \hbar\omega_2$  etc. A probabilidade de obter cada um destes valores será dada pelo quadrado do módulo do coeficiente respectivo<sup>2</sup>,  $|a_1 e^{-i\omega_1 t}|^2, |a_2 e^{-i\omega_2 t}|^2, \dots$ .

A equivalência entre as duas maneiras de especificar o estado do sistema, nomeadamente indicando a função  $\psi(x, t)$  ou as coordenadas normais

$$\{a_1 e^{-i\omega_1 t}, a_2 e^{-i\omega_2 t}, \dots\}, \quad (2.66)$$

<sup>2</sup>Quando a função de onda  $\psi(x, t)$  satisfizer a condição de normalização.

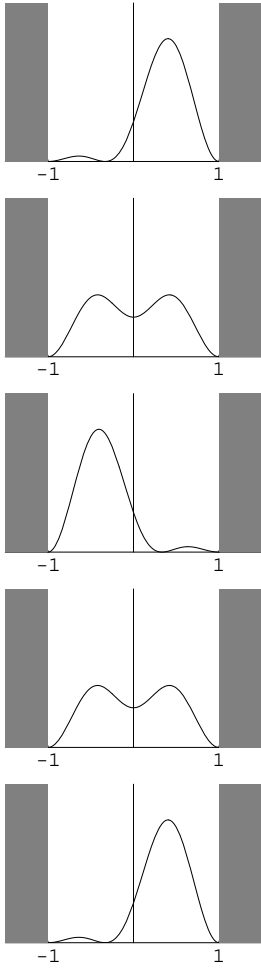


Figura 2.6: Distribuição de probabilidade para um estado não estacionário, nos instantes  $t = 0, T/4, T/2, 3T/4, T$

revela-se ainda mais profunda. Em ambos os casos estamos a especificar para cada resultado possível de uma medição, as posições  $x$  ou as energias  $E_1, E_2, \dots$ , um número complexo cujo módulo ao quadrado é a probabilidade de ocorrência desse resultado.

## 2.4 Estados não estacionários

### 2.4.1 Espectroscopia de batimentos

Gostaria agora de discutir brevemente uma experiência que mostra que estados que são combinação linear de estados de energia diferente são bem reais, não apenas ficções de teóricos convenientes para conseguir determinados resultados.

Vejamus primeiro que consequências teria colocar um sistema não num estado estacionário mas numa combinação linear de dois de energia diferentes

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= a_1 \phi_1(x, t) e^{-i\omega_1 t} + a_2 \phi_2(x, t) e^{i\omega_2 t} \\ &= e^{-i\omega_1 t} (a_1 \phi_1(x, t) + a_2 \phi_2(x, t) e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t}) \end{aligned} \quad (2.67)$$

Se olharmos para o valor da função de onda num dado ponto vemos que é uma soma de dois complexos de módulos fixos mas com fases a aumentar no tempo com velocidades angulares diferentes  $\omega_1$  e  $\omega_2$ . No plano complexo o valor da função de onda em cada ponto é dado pela soma de dois vectores de módulo fixo e com velocidades de rotação diferentes. É evidente da equação anterior que a diferença de fase entre os dois estados que se sobrepõem varia no tempo como

$$\Delta\theta(t) = \text{const} - (\omega_2 - \omega_1)t \quad (2.68)$$

Assim ao fim de um tempo  $T$  tal que  $(\omega_2 - \omega_1)T = 2\pi$  os dois estados são sobrepostos com a mesma diferença de fase e a função de onda é a mesma que inicialmente à parte um factor de fase global

$$\psi(x, t + T) = e^{i\omega_1 T} \psi(x, t) \quad (2.69)$$

Como exemplo deste comportamento mostramos na fig(2.6) em vários instantes o módulo ao quadrado da função de onda de um electrão numa combinação linear dos dois primeiros estados do electrão numa caixa (representados na fig.(2.5)). Note-se que no instante inicial as funções dos dois estados são adicionadas com a mesma fase. Por isso de reforçam do lado direito da caixa e se cancelam no lado esquerdo. Ao fim de um tempo  $T/2 = \pi/(\omega_2 - \omega_1)$  a diferença de fase é  $\pi$  e por isso o electrão tem maior probabilidade de estar do lado esquerdo da caixa. Assim esta sobreposição define um movimento de oscilação do electrão com período  $T = 2\pi/(\omega_2 - \omega_1)$

Mas poderemos realmente preparar um átomo num tal estado? Que consequências isso teria?

Podemos com efeito. Isso não é difícil, particularmente se os dois estados estiverem próximos em energia. Por exemplo ao fazer passar um

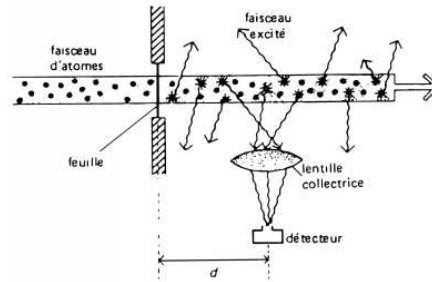


Figura 2.7: Os Átomos de Hélio, ao atravessar a folha de carbono ficam numa sobreposição linear de dois estados de energia próxima (Ref.[5])

feixe de átomos de Hélio por uma folha fina de carbono pode precisamente verificar-se que estes átomos são excitados para uma combinação linear de dois estados com energias muito próximas (ver fig.(2.7)). A função de onda passa a ter uma oscilação com uma frequência que é a diferença de frequência dos dois estados  $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/\hbar$ . Um período longo portanto  $(T = 2\pi\hbar/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2))$ . Isso tem uma consequência fascinante. A probabilidade de haver um decaimento para o estado fundamental depende da função de onda do sistema excitado. Consequentemente a probabilidade de haver emissão de fótons *tem uma oscilação com um período*  $2\pi\hbar/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ . Como os átomos foram excitados ao atravessar a folha de carbono e viajam a uma mesma velocidade há uma oscilação do número de fótons emitidos *com a distância à folha de carbono*. Na fig.(2.8) mostram-se resultados reais de uma destas experiências. Este método (espectroscopia de batimentos) constitui uma ferramenta precisa para discernir níveis atômicos muito próximos e medir a respectiva diferença de energia.

## 2.5 Conservação de energia e decaimentos

### 2.5.1 A relação $\Delta E \Delta t \geq \hbar$

Suponhamos que num dado instante fazemos uma medição de energia num sistema. O estado do sistema será, após a medição, um estado caracterizado por um valor definido de energia, precisamente o valor encontrado na medição. Ora como vimos a evolução temporal desses estados é muito simples e traduz-se por uma variação de fase global. Se posteriormente renovarmos a medição de energia o valor encontrado será o mesmo. Assim obtemos neste caso a conservação de energia.

Mas, como vimos, existe outra possibilidade. O estado do sistema no instante  $t = 0$  pode ser uma combinação linear de estados de energia diferente. Nesse caso uma medição de energia poderá dar um de vários valores. Para investigar a sua distribuição teremos que preparar vários sistemas idênticos no mesmo estado e fazer medições sobre cada um deles.

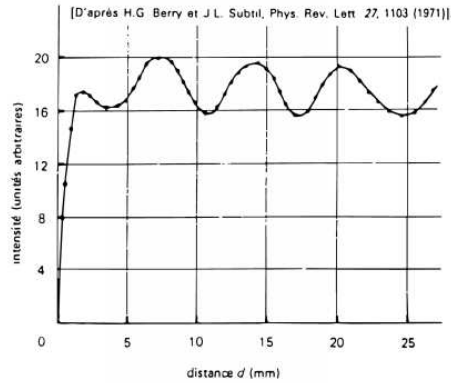


Figura 2.8: A medição de intensidade mostra oscilações com a distância ao ponto de excitação, de onde se pode deduzir a diferença de energia dos dois níveis excitados (Ref. [5]).

A frequência com que obtemos o valor de energia  $E_i$  será proporcional a  $|a_i|^2$ . Se fizermos a medição sobre este conjunto de sistemas<sup>3</sup> num instante  $\tau$  posterior as probabilidades são  $|a_i e^{-i\omega_i \tau}|^2$  ou seja exactamente as mesmas. É este o conteúdo do princípio de conservação de energia. As probabilidades associadas a cada valor de energia não variam no tempo.

No entanto o leitor já deve ter reparado numa flagrante incongruência entre esta exposição e a aplicação corrente deste princípio. Com efeito um estado de energia definida é por definição um estado que não evolui. Se um nível de energia atómico correspondesse a um verdadeiro estado estacionário ele nunca decairia. Como entender um processo de transição neste contexto? Por outro lado um estado que é combinação linear de estados estacionários *é sempre uma combinação dos mesmos estados estacionários, só varia a fase dos respectivos coeficientes*. Não parece que daí venha muita ajuda.

Surpreendentemente é efectivamente a variação de fases das amplitudes dos modos normais que dá origem a decaimentos. Este é um conceito à partida um pouco estranho, mesmo para profissionais de mecânica quântica. Isto porque em situações envolvendo transições entre estados estacionários, ou melhor estados que na ausência dessas transições seriam estacionários, os métodos de cálculo nunca envolvem a construção dos verdadeiros estados estacionários do sistema. Mas para entendermos como isto funciona iremos considerar um exemplo concreto em que isso é possível.

Voltemos então à partícula a mover-se a uma dimensão. Só que agora, em vez de impormos o anulamento da função de onda para  $x > L$  vamos apenas especificar nessa região uma energia potencial superior à energia da partícula. Como a energia cinética é sempre positiva essa

<sup>3</sup>Excluindo os que medidos no instante inicial pois esses já não são descritos pela mesma função de onda

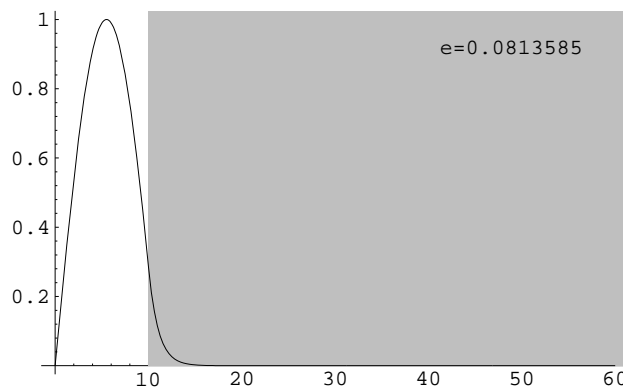


Figura 2.9: Estado fundamental de um electrão confinado por um potencial finito à direita de  $x = 10$

região é inacessível a uma partícula clássica. No entanto as soluções da equação de Schrödinger região de potencial constante superior à energia da partícula não são nulas mas sim exponencialmente amortecidas em vez de oscilatórias. Com efeito a equação para os modos normais, na presença de um potencial tem a forma (comparar com a eq.(2.27))

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \times \text{curvatura de } \phi(x) = (\hbar\omega - V(x))\phi(x) \quad (2.70)$$

Assim quando o potencial num ponto é superior à energia  $E = \hbar\omega$  do estado a curvatura tem o mesmo sinal da função. Para o comportamento ser oscilante é necessário que a curvatura tenha o sinal oposto. Seja como for na fig.(2.9) representa-se o estado fundamental para um potencial que é nulo para  $x < 10$  e vale 1 para  $x > 10$ . A energia dos estado fundamental está indicada na figura e é inferior a 1. A função de onda respectiva decai exponencialmente para  $x > 10$ ; descreve uma partícula confinada à vizinhança da origem. Para energias menores que o valor do potencial à direita de  $x = 10$ , só é possível construir soluções da equação de Schrödinger que decaiam exponencialmente para  $x \rightarrow \infty$  para certos valores discretos de energia. A “caixa” entre  $x = 0$  e  $x = 10$  é o nosso modelo de átomo. Na realidade, é um modelo mais apropriado para o decaimento  $\alpha$  de núcleos. Mas para o efeito de compreender decaimentos isso não importa.

Nesta situação o estado representado é realmente estacionário e não decai. Mas imaginemos agora que o nosso electrão pode “fugir” da caixa. Para isso supomos que o potencial volta a ser nulo à direita de  $x = 15$ ; temos pois uma barreira de potencial. Nas fig(2.10-2.14) representam-se vários estados estacionários para este potencial para uma gama estreita de energias. Agora existem soluções aceitáveis da equação de Schrödinger para qualquer energia, porque a região de comportamento exponencial da função de onda é limitada,  $10 < x < 15$ . À direita da barreira de

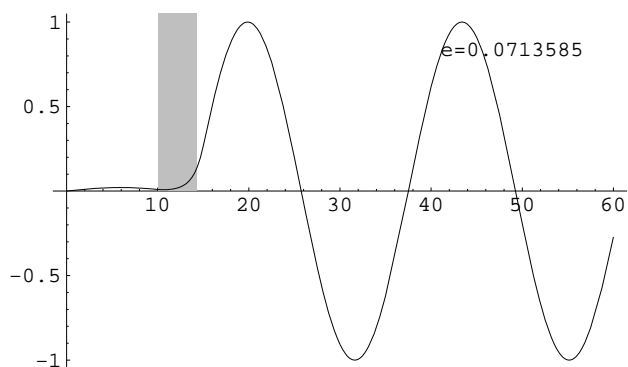


Figura 2.10:

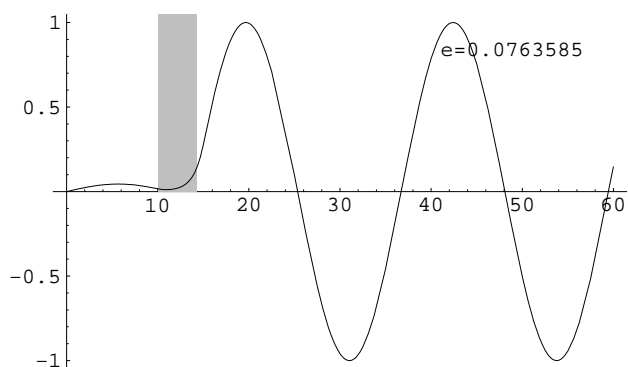


Figura 2.11:

potencial as funções de onda são oscilantes ( $E > V(x)$ ). Mas é claro das figuras que, próximo da energia do estado fundamental do potencial anterior, (fig.(2.13)) a função de onda é muito diferente das das energias vizinhas. Com efeito é semelhante à função de onda do potencial anterior. Com efeito o decaimento exponencial da função de onda para  $x > 10$  faz com o seu valor seja muito pequeno em  $x = 15$  onde o potencial volta a ser nulo. A variação do potencial pode então ser considerada uma pequena perturbação. Mas enquanto que no caso anterior a função decaía exponencialmente na região do potencial, no caso presente ela oscila, embora com amplitude muito menor que dentro do “átomo”.

Mas como esta região é ilimitada ao somar (integrar) sobre todos os pontos encontramos uma probabilidade muito superior de ter a partícula fora do que dentro do átomo. Então como podemos descrever a partícula num estado confinado ao átomo? A resposta é simples. Basta escolher

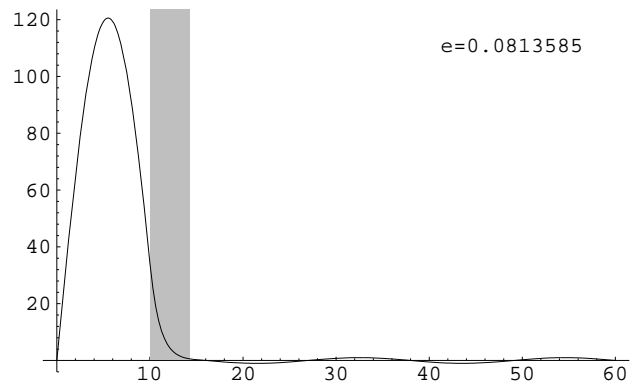


Figura 2.12:

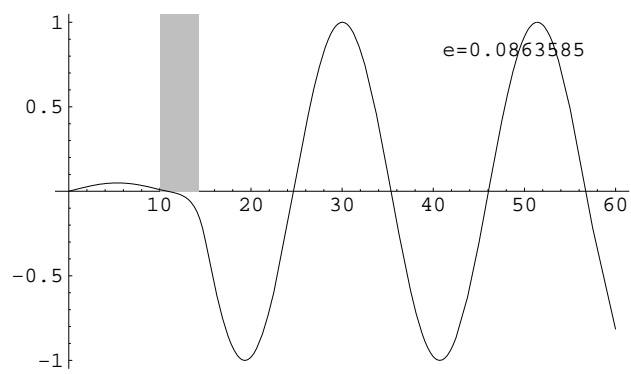


Figura 2.13:

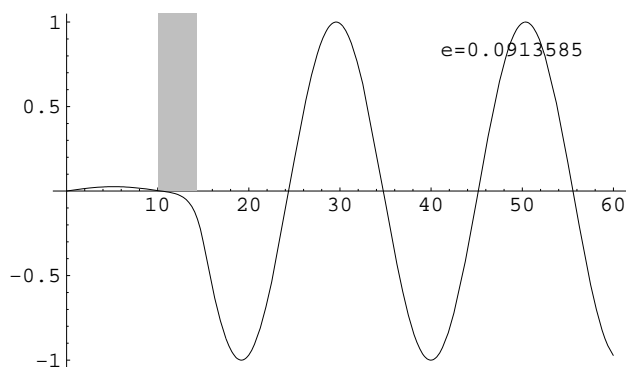


Figura 2.14:

a função de onda do estado fundamental *do potencial anterior*. Claro que agora esse estado não é estacionário. Mas no limite em que a barreira de potencial se torna cada vez mais “espessa” deve parecer-se cada vez mais com um. Na presente situação é possível determinar exactamente os coeficientes do desenvolvimento de um tal estado no conjunto de verdadeiros estados estacionários.

$$\phi(x) = \sum_E a_E \psi_E(x) \quad (2.71)$$

Na fig.(2.15) mostra-se um gráfico dessas amplitudes  $a_E$  em função da energia. Como vemos elas são apreciáveis num intervalo de energia muito estreito em torno da energia do estado fundamental da “caixa”. A função de onda não tem rigorosamente uma energia bem definida mas tem uma incerteza de energia  $\Delta E$ , a largura do pico da fig.(2.11), muito pequena (note-se a escala do eixo de energias)<sup>4</sup>.

O estudo da evolução temporal deste estado revela um facto surpreendente. A probabilidade de o electrão estar no átomo vai diminuir no tempo. A amplitude da função de onda diminui no interior deste e aumenta no exterior. Isso ocorre num intervalo de tempo da ordem  $\Delta t \approx \hbar/\Delta E$ . Para tempos muito superiores a este o electrão está com toda a certeza fora do átomo. Como é que a simples variação de fase das amplitudes  $a_E$  pode conduzir a este resultado?

Comecemos por notar que para o estado inicial da Fig.2.9 estas amplitudes têm todas a mesma fase (reais e positivas). As funções de onda dos estados estacionários estão também em fase na região da caixa. Na soma da eq.(2.35) (que na realidade é um integral) todos os termos contribuem em fase. Mas com a passagem do tempo os coeficientes da combinação linear vão ficando desfasados pois correspondem a energias

<sup>4</sup>O leitor atento poderá notar que o pico não ocorre exactamente à energia do estado fundamental no potencial anterior. Com efeito este estado tem uma energia média ligeiramente mais baixa no novo potencial.



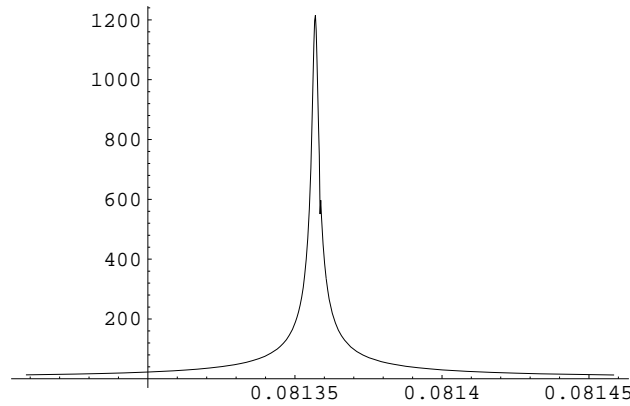


Figura 2.15: O estado da figura 2.9 pode ser escrito como combinação linear de estados estacionários como os das figs 2.10-2.14. As amplitudes  $a_E$  tem um pico aguçado em função da energia, centrado na energia do estado fundamental da Fig. 2.7.

ligeiramente diferentes

$$a_E(t) = a_E(0)e^{-iEt/\hbar} \quad (2.72)$$

Se considerarmos que temos um incerteza de energia  $\Delta E$ , ao fim de um intervalo de tempo  $t \ll \hbar/\Delta E$ , a diferença de fase entre dois quaisquer coeficientes é muito inferior a  $2\pi$ . Designando por  $\bar{E}$  a energia média (valor onde  $a_E$  é máximo) podemos pôr

$$a_E(t) \approx a_E(0)e^{-i\bar{E}t/\hbar} \quad (2.73)$$

e a função de onda

$$\phi(x, t) \approx e^{-i\bar{E}t/\hbar}\phi(x, 0), \quad t \ll \hbar/\Delta E \quad (2.74)$$

Isto é, o estado comporta-se, para tempos curtos, como um estado estacionário de energia  $\bar{E}$ . Mas para tempos  $t \gg \hbar/\Delta E$  uma pequena variação de energia na soma da eq.(2.35) corresponderá a uma grande variação de fase das amplitudes e haverá um cancelamento muito eficaz dos termos da soma. Haverá então uma diminuição da amplitude da função de onda no interior da caixa. Será cada vez menos provável encontrar a partícula na caixa. Ela escapa-se!

### 2.5.2 Conservação de energia em decaimentos

Suponhamos que a uma distância grande do nosso “átomo” (ou “núcleo”) medimos a energia da partícula emitida. O valor que encontramos será com toda a probabilidade muito próximo do pico da curva da fig.2.11 porque o estado final continua a ser a sobreposição dos mesmos estados

*estacionários que o inicial e com coeficientes com o mesmo módulo.* A distribuição de probabilidade de energia não se alterou na evolução temporal. Se a nossa resolução de medida de energia for superior à incerteza  $\Delta E$  do estado (também chamada largura natural do mesmo) não veremos sequer que existe uma variabilidade intrínseca nos valores de energia e diremos simplesmente que a energia cinética da partícula que foi emitida é igual à energia do estado inicial (quase)ligado do átomo. E assim chegamos à conservação de energia em decaimentos.

Podemos confirmar esta descrição com uma pequena estimativa da largura risca atómica. Um estado atómico pode ter um tempo médio de decaimento típico,  $\tau$  de cerca  $10^{-9}$  seg. A discussão anterior permite-nos estimar a sua incerteza em energia. Sabemos que um estado com uma largura  $\Delta E$  será caracterizado por um tempo de evolução da ordem de  $\hbar/\Delta E$ . Para tempos muito inferiores a este, as amplitudes  $a_E(t)$  mantêm as mesmas relações de fase e o estado praticamente não evolui. Mas se num tempo  $\tau$  é significativa a probabilidade de o estado atómico ter decaído, isso implica que o estado nesse instante difere substancialmente do inicial. Ou seja  $\hbar/\Delta E$  não é superior a  $\tau$ ,  $\Delta E\tau \geq \hbar$ . A largura energética do estado atómico vale pelo menos  $\hbar/\tau$ , isto é, em electrões volt,  $\Delta E \approx \hbar/(e\tau) \approx 10^{-34}/10^{-19-9} = 10^{-6}$ . Para uma energia típica de 1 eV isso significa uma incerteza relativa da energia de um estado de  $10^{-6}$ . É pequena mas mensurável. De facto é possível verificar que, numa transição atómica entre dois níveis, os fótons emitidos tem uma estreita distribuição em energia em torno de um valor médio (as riscas espectrais têm uma largura intrínseca)<sup>5</sup>.

A razão fundamental para a boa definição energética destes estado resulta de um acoplamento muito fraco entre as cargas atómicas e a radiação. Por isso Schrödinger pode calcular os níveis de energia do átomo de hidrogénio ignorando-a completamente e os valores que obteve coincidiam com óptima precisão com os da experiência. O mundo seria certamente diferente se a interacção electromagnética fosse diferente.

---

<sup>5</sup>Existem também outros factores que podem contribuir para a largura de uma risca, o movimento dos átomos, colisões entre eles, etc .

## Capítulo 3

# Orbitais, Simetrias e Números Quânticos.

### 3.1 Números quânticos no átomo de hidrogénio

O que confirmou a validade da equação de Schrödinger foi a previsão completa dos níveis energéticos de um electrão no potencial atractivo de um protão,

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}|} \equiv \frac{e'^2}{r} \quad (3.1)$$

isto é, no átomo de hidrogénio. Schrödinger previu exactamente as mesmas energias que Bohr tinha encontrado com a sua condição *ad hoc* de quantificação de órbitas clássicas,

$$E_n = -\frac{1}{n^2} R_H \quad (3.2)$$

com

$$R_H = \frac{m_e e'^4}{2\hbar^2} \quad (3.3)$$

Contudo, a diferença entre duas descrições era abissal. Bohr tinha “adivinhado” as energias da Eq.(3.2) supondo que, de todas as órbitas compatíveis com as leis de Newton para a energia potencial da Eq.(3.1), só um conjunto discreto correspondia a órbitas estacionárias, em que o electrão acelerado não emitia radiação electromagnética. Para órbitas circulares, a condição de “quantificação” que determinava as órbitas estacionárias era:

$$mvr = n\hbar \quad (n, \text{inteiro}) \quad (3.4)$$

Schrödinger, por sua vez, partiu de uma equação de campo para a função de onda

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t). \quad (3.5)$$

Note-se que o primeiro termo do segundo membro é proporcional a  $\nabla^2\psi(\mathbf{r}, t)$ , que é uma generalização a três dimensões do termo de curvatura, referido no capítulo anterior. Schrödinger procurou os modos normais desta equação de campo, isto é, as soluções em que a dependência temporal é harmónica:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega t}\phi(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Identificou as energias correspondentes a cada modo com

$$E = \hbar\omega. \quad (3.7)$$

Deste modo é possível determinar, não apenas as energias  $E_n$ , como também as funções da onda características de cada modo. Já discutimos atrás o significado deste campo  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , que Schrödinger aliás desconhecia. Neste capítulo iremos debruçar-nos mais sobre a forma como são caracterizadas as funções de onda.

Convém começar por referir que cada energia (frequência) corresponde em geral a mais do que um modo, isto é, a mais do que uma solução  $\phi(\mathbf{r})$ . A caracterização completa de todos os modos, para qualquer potencial  $V(\mathbf{r})$  que só dependa de  $r \equiv |\mathbf{r}|$ , pode ser feita usando um conjunto de números inteiros (números quânticos) com as seguintes características:

- Cada nível de energia (cada frequência normal) é definida por dois números inteiros  $n_r, l$  em que

$$\begin{aligned} n_r &= 1, 2, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.8)$$

- Em cada um destes números há  $2l + 1$  modos distintos, cada um deles caracterizado por um número inteiro,

$$m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l \quad (3.9)$$

No caso do átomo de hidrogénio Schrödinger verificou que níveis com o mesmo valor de  $n \equiv n_r + l$  tinham a mesma energia. No entanto se o potencial mantiver a simetria esférica (só depender de  $|\mathbf{r}|$ ) mas não for exactamente do tipo coulombiano, isso deixa de ser verdade e valores distintos de  $n_r$  e  $l$  correspondem a energias diferentes. Mas em cada nível continua a haver  $2l + 1$  modos com a mesma energia.

É bem conhecida a notação espectroscópica de usar uma letra para representar um número quântico  $l$

$$\begin{array}{cccc} l & = & 0, & 1, & 2, & 3 \\ & & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ & & s & p & d & f \end{array}$$

A energia, para o átomo de hidrogénio só depende de  $n = n_r + l$ , o número quântico principal. Como  $n_r = 1, 2, \dots, l < n$ . os níveis de

energia têm as seguintes designações:

$$\begin{aligned} ns &\rightarrow 1s, 2s, 3s, \dots & (l = 0) \\ np &\rightarrow 2p, 3p, \dots & (l = 1) \\ nd &\rightarrow 3d, 4d, \dots & (l = 2) \end{aligned}$$

Os níveis  $s$  tem um modo normal ( $m = 0$ ) os  $p$ , 3 ( $m = 0, \pm 1$ ) os  $d$ , 5 ( $m = 0, \pm 1, \pm 2$ ) *etc.*

A questão que vamos considerar agora é a da origem desta “numerologia”. Que significado têm estes números quânticos,  $n_r$ , (radial),  $l$  (de momento cinético) e  $m$  (azimutal)? Qual o papel da simetria de rotação na determinação desta estrutura do espectro de modos normais? O quarto número quântico, o de spin, será para já ignorado. Mais tarde voltaremos a ele.

A resolução matemática da equação de Schrödinger (Eq.(3.5) com o potencial da Eq.(3.1) é um problema relativamente complexo. Em vez disso vamos olhar para um problemas mais simples e familiar que partilha com aquele duas características muito importantes:

- É descrito por uma equação de campo linear;
- Tem simetria de notação (embora apenas segundo um eixo).

## 3.2 Os modos de vibração do timbale

O problema a que nos referimos é o dos modos de vibração do timbale. Trata-se de uma membrana elástica homogénea fixa num perímetro circular. Designando o deslocamento da membrana na direcção perpendicular ao seu plano por  $\psi$ , o deslocamento de um ponto de coordenadas polares  $(r, \theta)$  será determinado por  $\psi(r, \theta, t)$  em que  $0 \leq r \leq a$  ( $a$  é o raio da membrana) e  $0 \leq \theta < 2\pi$ . Um modo normal de vibração corresponderá a uma solução com variação sinusoidal no tempo,

$$\psi(r, \theta, t) = \phi(r, \theta) \cos(\omega t).$$

Como veremos, os modos possíveis  $\phi(r, \theta)$  podem ser caracterizados por um conjunto de números inteiros muito semelhantes aos das orbitais do átomo de hidrogénio.

### 3.2.1 Modos com simetria de rotação

A simetria de rotação deste problema exprime-se de um modo simples: pontos da membrana a igual distância do centro (mesmo  $r$ ,  $\theta$  variável) são equivalentes. Os modos mais simples têm precisamente esta simetria. Como pontos com o mesmo  $r$  e  $\theta$  diferentes têm a mesma amplitude de vibração,

$$\phi(r, \theta) = R(r).$$

A forma do modo, a amplitude de movimento de cada ponto da membrana, não depende de  $\theta$ . Há um número infinito de modos deste tipo

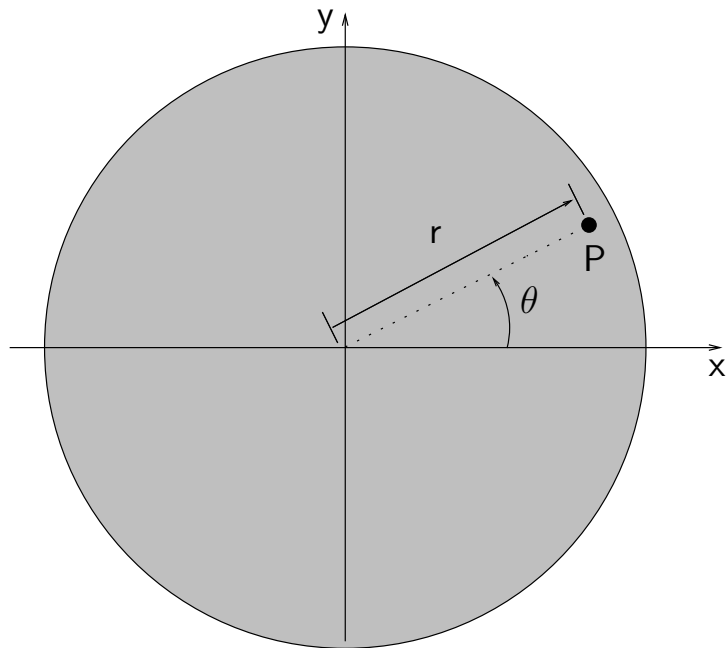


Figura 3.1: Sistema de coordenadas polares

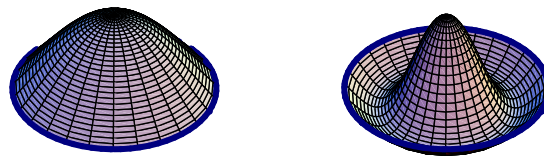


Figura 3.2: Dois modos de vibração do timbale com simetria de rotação. O segundo, tem uma linha nodal com a forma de uma circunferência. A amplitude de vibração é nula para um certo valor do raio.

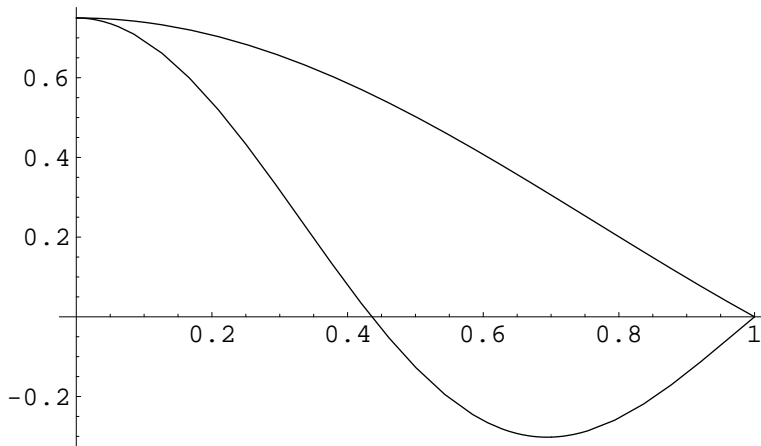


Figura 3.3: Variação radial da amplitude de vibração dos modos radiais de mais baixa frequência ( $r = 1$  é o limite da membrana).

dois dos quais estão representados na Fig(3.2). As respectivas funções  $R(r)$  estão representadas na Fig. (3.3).

No primeiro modo (o de menor frequência) a amplitude só se anula no limite da membrana ( $r = a$ ). Para o segundo modo a função radial  $R_2(r)$  têm um zero,  $R_2(r_0) = 0$ . Os pontos da membrana a uma distância  $r_0$  da origem não se deslocam, têm amplitude de vibração nula. A função  $R_2(r)$  toma sinais diferentes para  $r < r_0$  e  $r > r_0$ . Esta duas regiões da membrana vibram em oposição de fase. A função  $R_2(r)$  apresenta pois uma linha nodal ( $r = r_0$  e  $\theta$  a variar entre  $0$  e  $2\pi$ ).

Na Fig.(3.4) mostra-se uma representação esquemática destes modos com indicação das linhas nodais e da fase relativa da vibração de cada lado da linha nodal. Há uma infinidade de modos deste tipo com números crescentes de linhas nodais e trocas de sinais de amplitude em cada uma. Podemos caracterizar estes modos por um número quântico radial  $n_r$ , que conta o número de linhas (circunferências) nodais, incluindo a do limite da membrana,  $r = a$ .

$$n_r = 1, 2, 3, \dots \quad (3.10)$$

As frequências destes modos  $\omega_{n_r}$  crescem com  $n_r$ . Quanto maior é  $n_r$ , mais curvatura existe na membrana, para amplitudes de vibração idênticas. Logo, maiores são as forças elásticas internas que tendem a aproximar a membrana da configuração de equilíbrio e mais curto é o período de vibração.

### 3.2.2 Modos não simétricos

Os modos simétricos não podem ser a história completa. Imaginemos que o instrumentista percute a membrana do timbale fora do centro. A configuração inicial,  $\psi(r, \theta, t = 0)$  dependerá em geral de  $\theta$ . Não é

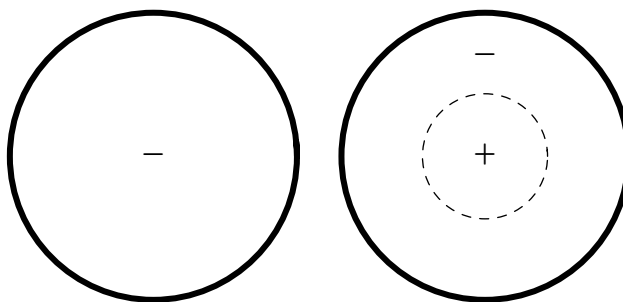


Figura 3.4: Representação esquemática dos dois modos radiais de mais baixa frequência. A linha a tracejado é uma linha nodal. As vibrações estão em oposição de fase nos dois lados desta linha.

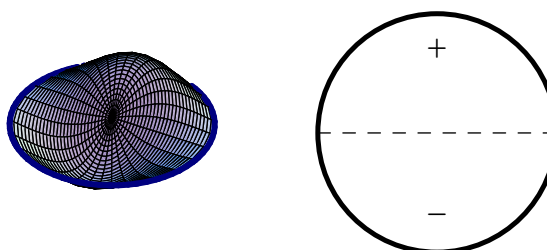


Figura 3.5: Um modo com uma linha nodal radial. Este modo altera-se numa rotação.

possível através de uma sobreposição de modos simétricos

$$a_1 R_1(t) + a_2 R_2(t) + a_3 R_3(t) + \dots \quad (3.11)$$

obter senão funções independentes do ângulo  $\theta$ . Como qualquer movimento da membrana se pode escrever como sobreposição de modos normais terão que existir modos em que a amplitude de vibração dependa de  $\theta$ .

Um destes modos está representado na Fig.(3.5). A forma do modo é

$$\phi(r, \theta) = R(r)\text{sen}\theta \quad (3.12)$$

(a função radial não é nenhuma das modos anteriores).

O aparecimento da variação sinusoidal com o ângulo não é surpreendente se lembrarmos que a simetria de rotação é uma simetria de translação na variável  $\theta$ . O problema não muda se mudarmos  $\theta \rightarrow \theta + \alpha$ . No caso de movimento a uma dimensão a simetria de translação  $x \rightarrow x + a$  traduzia-se no aparecimento de modos com a forma

$$\phi(x) = \text{sen}(kx). \quad (3.13)$$

Não surpreende pois, que aqui nos surjam modos em que

$$\phi(r, \theta) \propto \text{sen}(k\theta) \quad (3.14)$$



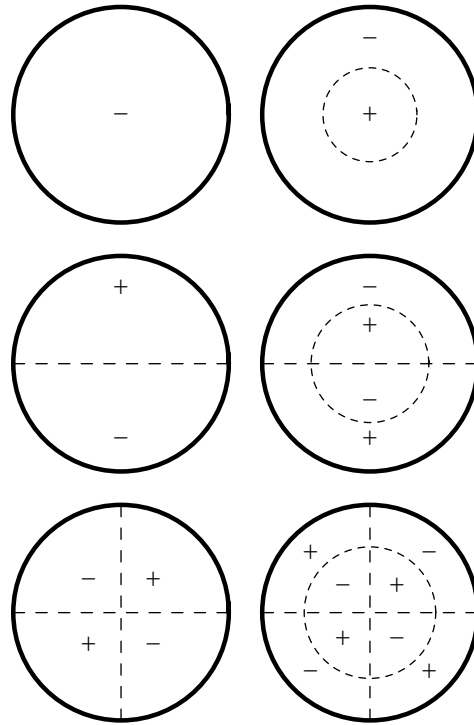


Figura 3.6: Representação esquemática de vários modos de vibração. O número  $n$  aumenta da direita para a esquerda ( $n_r = 1, 2$ ) e o número  $p$  de cima para baixo ( $p = 0, 1, 2$ ).

No caso presente,  $\theta$  e  $\theta + 2\pi$  identificam o mesmo ponto, o que implica que

$$\text{sen}(k\theta) = \text{sen}(k(\theta + 2\pi)) = \text{sen}(k\theta + 2k\pi). \quad (3.15)$$

Para ser verdade para qualquer  $\theta$ , isto implica que  $k$  seja um inteiro,  $k = p$ , com

$$p = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.16)$$

Os modos simétricos correspondem a  $p = 0$ ; o modo da Fig.(3.5) tem  $p = 1$ .

Note-se que este modo tem uma linha nodal radial (o eixo dos  $xx$ ), que corresponde a  $\theta = 0, \pi$ . Um modo da forma

$$\phi(r, \theta) \propto \text{sen}p\theta \quad (3.17)$$

terá linhas nodais nas direcções de  $\theta = 0, \pi/p, 2\pi/p, \dots$

Para cada valor de  $p$  surgem também modos com linhas nodais que são circunferências correspondentes a zeros das funções radiais. Na Fig.(3.6) representam-se alguns destes modos.

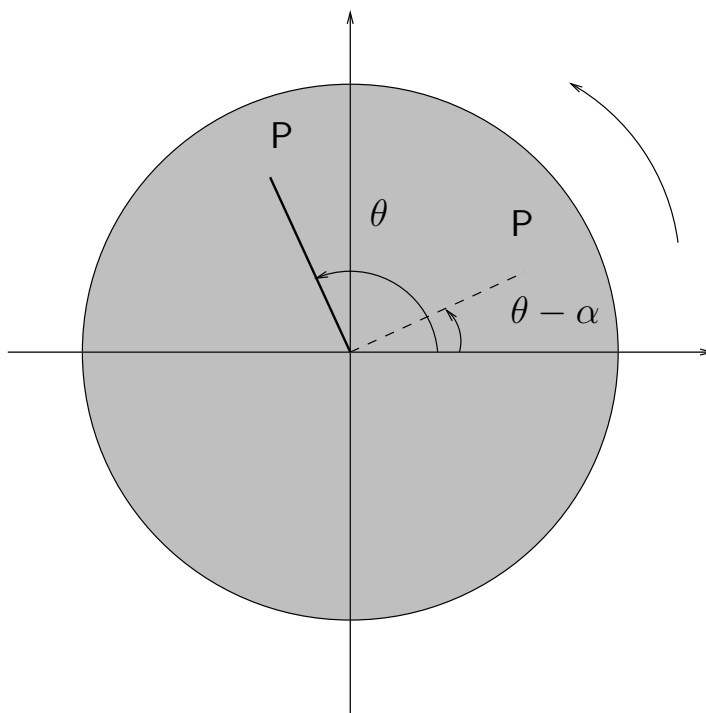


Figura 3.7: Um ponto  $P$  de coordenadas  $(r, \theta)$  na membrana depois de rodada corresponde a um ponto de coordenadas  $(r, \theta - \alpha)$  antes da rotação.

Voltemos agora a considerar o modo da Eq.(3.12). Usando o facto de  $y = r\text{sen}\theta$  podemos escrever

$$\phi(r, \theta) = R(r)\text{sen}\theta = y \frac{R(r)}{r} = yF(r) \quad (3.18)$$

Designemos este modo por  $\phi_y$  (tem uma linha nodal em  $y = 0$ ). Como é óbvio, este modo não é simétrico numa rotação. Que quer isto dizer? Suponhamos que rodamos a membrana de um ângulo  $\alpha$ . A linha nodal roda do mesmo ângulo. Por exemplo, se  $\alpha = \pi/2$  obtemos um modo com uma linha nodal segundo o eixo dos  $yy$  ( $x = 0$ ). Não é pois o mesmo modo; esta vibração não é descrita pela Eq.(3.18). Mas a membrana rodada é indistinguível da original. Continua a ser uma membrana homogénea, circular fixa no seu perímetro,  $r = a$ . Se não testemunharmos a rotação não podemos saber se a membrana foi rodada, ou *se se trata de um outro modo de vibração da membrana na posição original*. Este novo modo, que obtemos rodando o modo  $\phi_y$ , é então um modo da membrana original exactamente com a mesma frequência que  $\phi_y$ . Que função de  $r$  e  $\theta$  descreve a sua amplitude? Para responder a esta pergunta vejamos como se faz a rotação de uma função.

Tomemos uma configuração arbitrária da membrana,  $f(r, \theta)$ . Recordemos que  $f(r, \theta)$  é o deslocamento na direcção perpendicular ao plano de repouso da membrana. Rodemos a membrana de  $\alpha$ , mantendo o mesmo

sistema de eixos  $xy$ . O ponto de coordenadas  $(r, \theta)$  de membrana rodada tinha coordenadas, antes da rotação,  $(r, \theta - \alpha)$ . O deslocamento perpendicular de um ponto  $(r, \theta)$  da membrana rodada, que designaremos por  $g(r, \theta)$ , é exactamente o deslocamento do ponto  $(r, \theta - \alpha)$  antes da rotação, que é dado pela função  $f$ ,

$$g(r, \theta) = f(r, \theta - \alpha). \quad (3.19)$$

Dizemos que a configuração definida pela função  $f$ , por acção de uma rotação de  $\alpha$ , transforma-se numa configuração determinada pela função  $g$ , definida pela Eq.(3.19). Esta descrição pode generalizar-se para qualquer campo cujo valor não se altere numa transformação  $\mathbf{R} : \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'(\mathbf{r})$  dos pontos do espaço onde está definido. Se a configuração inicial do campo é determinada por uma função  $\psi(\mathbf{r})$  a configuração final será dada por uma função  $\psi_R(\mathbf{r})$  definida pela seguinte equação:

$$\psi_R(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

A coordenada que aparece no segundo membro,  $\mathbf{r}$ , é a que se transforma em  $\mathbf{r}'$  no primeiro membro. A definição de  $\psi_R$  só fica completa se pudermos inverter a transformação e exprimir  $\mathbf{r}$  em termos de  $\mathbf{r}'$ . Só assim podemos saber em cada ponto o valor da função  $\psi_R$ .

Voltemos agora ao exemplo do modo  $\phi_y$ . Após uma rotação de  $\alpha$  teremos então o modo,

$$\phi(r, \theta) = \phi_y(r, \theta - \alpha) = R(r)\text{sen}(\theta - \alpha) \quad (3.21)$$

Para  $\alpha = \pi/2$

$$\phi(r, \theta) = R(r)\text{sen}\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) = -R(r)\cos\theta$$

Como  $x = r \cos\theta$  podemos escrever

$$\phi(r, \theta) = -x \frac{R(r)}{r} = -xF(r)$$

Obtemos assim um modo  $-\phi_x = -xF(r)$  que tem a mesma frequência que  $\phi_y$ . Estes dois modos dizem-se degenerados. A sua degenerescência é uma consequência da simetria de rotação.

É óbvio da discussão que obtemos um modo com a mesma frequência qualquer que seja o ângulo de rotação. Podíamos pois pensar que temos um número infinito de modos (a linha nodal pode ter qualquer direcção). Mas notemos que numa rotação de  $\alpha$  de  $\phi_y$  obtemos(ver Eq.(3.21))

$$\phi(r, \theta) = R(r)\text{sen}(\theta - \alpha).$$

Como

$$\text{sen}(\theta - \alpha) = \text{sen}\theta \cos\alpha - \cos\theta \text{sen}\alpha$$

temos

$$\begin{aligned} \phi(r, \theta) &= \cos\alpha \text{sen}\theta R(r) - \text{sen}\alpha \cos\theta R(r) \\ &= \cos\alpha \phi_y(r, \theta) - \text{sen}\alpha \phi_x(r, \theta) \end{aligned}$$

Todos os modos resultantes da rotação de  $\phi_y$  são combinações lineares de  $\phi_x$  e  $\phi_y$ . Por esta razão dizemos que para esta frequência temos apenas dois modos (independentes) degenerados.

O mesmo acontece para modos da forma

$$\phi_{px}(r, \theta) \propto \cos(p\theta)$$

Numa rotação ficamos com

$$\begin{aligned} \varphi(r, \theta) &\propto \cos(p(\theta - \alpha)) \\ &\propto a\phi_{px} + b\phi_{py} \end{aligned}$$

com  $a \equiv \cos p\alpha$  e  $b \equiv \sin(p\alpha)$ .

É bem claro que estes modos  $\phi_x$  e  $\phi_y$  ou, em geral  $\phi_{px}$  ou  $\phi_{py}$ , não têm a mesma simetria do problema original. A seguir vamos ver que é possível escolher como independentes, modos que não se alteram em qualquer rotação segundo um eixo de simetria. Mas antes disso aproveitamos para introduzir uma representação muito utilizada para especificar a variação angular do modo, a representação polar. Dada uma função  $\phi(\theta)$  representa-se por uma linha no plano  $xy$  de tal modo que a distância de um ponto da linha com coordenada  $\theta$  à origem seja proporcional ao  $|\phi(\theta)|$ . Por exemplo, a função constante  $\phi(\theta) = a$  é representada por uma circunferência. Como  $\theta$  e  $\theta + 2\pi$  são coordenadas do mesmo ponto, as linhas são fechadas. Na Fig.(3.8) representa-se a dependência angular de alguns dos modos da membrana. Deixo ao leitor a tarefa de as identificar.

### 3.2.3 Base de modos simétricos em rotações

Suponhamos que sobreponemos os modos  $\phi_x$  e  $\phi_y$  mas agora com uma diferença de fase (na variação temporal) de  $\pi/2$

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, t) &= \phi_x \cos(\omega t) + \phi_y \cos(\omega t + \pi/2) \\ &= \phi_x \cos(\omega t) + \phi_y \sin(\omega t) \\ &= R(r) (\cos \theta \cos \omega t + \sin \theta \sin \omega t) \\ &= R(r) \cos(\theta - \omega t) \end{aligned}$$

Trata-se de um modo normal (sobreposição de  $\phi_x$  e  $\phi_y$ , modos com a mesma frequência) e cada ponto da membrana tem de facto um movimento harmónico de frequência  $\omega$  (a frequência de  $\phi_x$  e  $\phi_y$ ). A linha nodal,  $\psi = 0$ , corresponde a  $\theta - \omega t = \pi/2, 3\pi/2$ , isto é,  $\theta = \omega t + \pi/2$  ou  $\theta = \omega t + 3\pi/2$ ; roda com a frequência angular  $\omega$ . O modo é uma onda progressiva na coordenada  $\theta$ . Uma rotação deste modo transforma-o em

$$\begin{aligned} \phi(r, \theta, t) &= \psi(r, \theta - \alpha, t) \\ &= R(r) [\cos(\theta - \alpha - \omega t)] \\ &= R(r) \cos(\theta - (\omega t + \alpha)) \end{aligned}$$

Trata-se claramente do mesmo modo apenas com uma variação de fase  $\alpha$  correspondente a uma escolha diferente da origem dos tempos. O modo  $\psi$ , numa rotação de  $\alpha$ , sofre apenas uma variação de fase  $-\alpha$ .

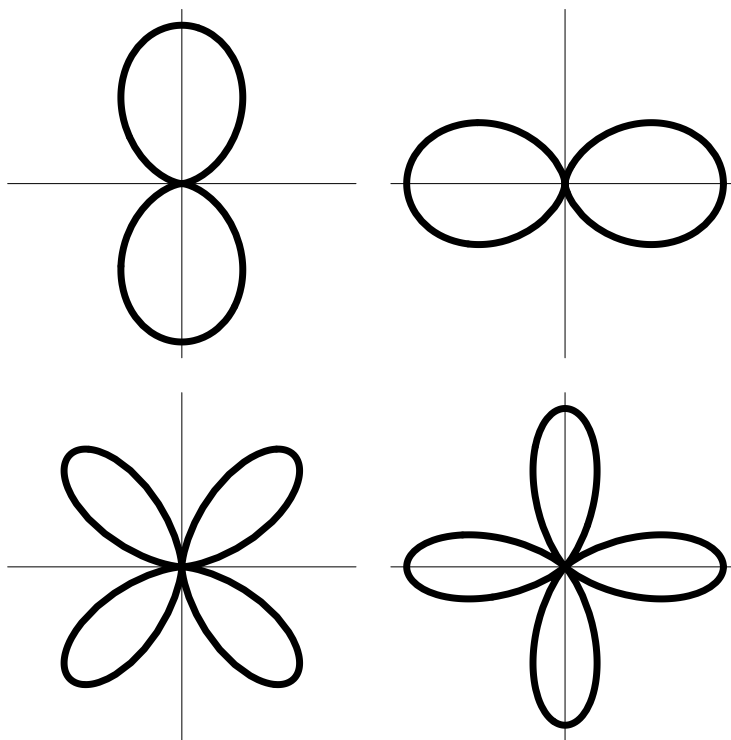


Figura 3.8: Representação polar da variação angular de vários modos.

Para modos caracterizados por um número  $m$  de linhas nodais radiais podemos construir modos semelhantes sobrepondo modos que resultam um do outro por rotação de  $\pi/2m$

Assim

$$\begin{aligned}\phi_{mx}(r, \theta) &\propto \cos(m\theta) \\ \phi_{my}(r, \theta) &\propto \sin(m\theta).\end{aligned}$$

Pondo

$$\begin{aligned}\psi(r, \theta, t) &= \phi_{mx}(r, \theta) \cos(\omega t) + \phi_{my}(r, \theta) \sin(\omega t) \\ &\propto \cos(m\theta) \cos(\omega t) + \sin(m\theta) \sin(\omega t) \\ &\propto \cos(m\theta - \omega t).\end{aligned}$$

Rodando de um ângulo  $\alpha$

$$\begin{aligned}\phi(r, \theta, t) &= \psi(r, \theta - \alpha, t) \\ &\propto \cos(m\theta - (\omega t + m\alpha)) \\ &\propto \psi(r, \theta, t - m\alpha/\omega)\end{aligned}$$

A variação de fase é, neste caso  $-m\alpha$ . Como prometido obtivemos dois modos independentes que, a menos de uma variação de fase, são invariantes numa rotação em torno do eixo de simetria da membrana. Não é difícil ver que com sobreposições destes dois modos é possível representar qualquer modo com a mesma frequência. Por exemplo

$$\begin{aligned}\cos(m\theta - \omega t) + \cos(m\theta + \omega t) &= 2 \cos(m\theta) \cos(\omega t) \\ &\propto \phi_{mx} \cos(\omega t)\end{aligned}$$

### 3.2.4 Simetria de inversão temporal

Há contudo, uma outra simetria importante neste problema, a simetria de inversão temporal. O que é a inversão temporal? Imaginemos um filme do movimento da membrana. Passemos o filme partindo do fim para o princípio (invertendo a ordem das imagens). Se o sistema tiver simetria de inversão temporal o filme invertido mostra também um movimento possível do sistema.

Se o modo for invariante sob inversão temporal, não distinguimos os movimentos nas duas maneiras de passar o filme. Nos modos que acabamos de construir a linha nodal roda; sob inversão temporal o sentido de rotação é invertido. Temos simetria de rotação mas não de inversão temporal.

Formalmente a inversão temporal consegue-se com a transformação  $t \rightarrow -t$ . Tomemos um movimento definido por  $\psi(r, \theta, t)$ . Se definirmos uma nova função  $\psi_T(r, \theta, t)$  pela equação

$$\psi_T(r, \theta, t) \equiv \psi(r, \theta, -t)$$

uma sequência de imagens

$$\psi_T(r, \theta, -t), \psi_T(r, \theta, -t + \Delta t), \dots, \psi_T(r, \theta, 0), \psi_T(r, \theta, \Delta t), \dots, \psi_T(r, \theta, t - \Delta t), \psi_T(r, \theta, t)$$

é a sequência

$$\psi(r, \theta, t), \psi(r, \theta, t - \Delta t), \dots, \psi(r, \theta, 0), \psi(r, \theta, -\Delta t), \dots, \psi(r, \theta, -t + \Delta t), \psi(r, \theta, -t)$$

que é exactamente a sequência

$$\psi(r, \theta, -t), \psi(r, \theta, -t + \Delta t), \dots, \psi(r, \theta, 0), \psi(r, \theta, \Delta t), \dots, \psi(r, \theta, t - \Delta t), \psi(r, \theta, t)$$

na ordem inversa, passada do fim para o princípio. O modo  $\psi_T$  é a inversão temporal do modo  $\psi$ .

A inversão temporal é uma simetria muito frequente em problemas de física clássica ou quântica. Exprime-se de um modo muito simples. No caso presente, se um movimento  $\psi(r, \theta, t)$  é um movimento possível, solução das equações de movimento, a sua inversão temporal  $\psi_T(r, \theta, t) \equiv \psi(r, \theta, -t)$  também o é. Por outras palavras, o filme de um movimento passado de trás para a frente é o filme de um movimento possível.

Para um modo como  $\phi_y$ ,

$$\psi(r, \theta, t) = yF(r) \cos(\omega t + \alpha)$$

obtemos na inversão temporal

$$\psi_T(r, \theta, t) = \psi(r, \theta, t) = yF(r) \cos(-\omega t + \alpha) = yF(r) \cos(\omega t - \alpha)$$

que é exactamente o mesmo modo aparte uma mudança de fase. É pois um modo *invariante sob uma inversão temporal*.

Mas para

$$\psi(r, \theta, t) = R(r) \cos(p\theta - \omega t) \quad (3.22)$$

a inversão temporal dá

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, t) \rightarrow \psi_T(r, \theta, t) &= \psi(r, \theta, -t) \\ &= R(r) \cos(p\theta + \omega t). \end{aligned} \quad (3.23)$$

O modo da Eq.(3.22) tem linhas nodais que rodam no sentido  $\theta$  crescente

$$\theta(t) = \frac{\pi}{2} + \omega t$$

ou

$$\theta(t) = \frac{3\pi}{2} + \omega t$$

enquanto que no caso da Eq.(3.23) a rotação das linhas nodais é no sentido oposto

$$\theta(t) = \frac{\pi}{2} - \omega t$$

ou

$$\theta(t) = \frac{3\pi}{2} - \omega t$$

Estes dois modos transformam-se um no outro sob inversão temporal, tendo obviamente a mesma frequência.

Em resumo, podemos escolher os modos independentes de modo a terem apenas uma mudança de fase na inversão temporal. É o caso dos

modos  $\phi_{mx}$  e  $\phi_{my}$ . Mas estes modos não são invariantes sob rotações;  $\phi_{mx}$  e  $\phi_{my}$  transformam-se em combinações deles próprios.

Alternativamente podemos escolher modos invariantes debaixo de rotações

$$\varphi_m(r, \theta, t) \equiv R(r) \cos(m\theta - \omega t)$$

ou

$$\varphi_{-m}(r, \theta, t) = R(r) \cos(-m\theta - \omega t) = R(r) \cos(m\theta + \omega t)$$

Estes modos, numa rotação de  $\alpha$ , têm apenas uma mudança de fase temporal de  $-m\alpha$  com

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

Sob inversão temporal  $\varphi_m \longleftrightarrow \varphi_{-m}$ .

O que não podemos fazer é escolher simultaneamente modos invariantes sob as duas transformações. As duas simetrias dizem-se *incompatíveis*. O resultado é que para cada frequência há dois modos degenerados. Se levarmos em conta o facto de podermos caracterizar a função radial pelo número  $n_r$  de nodos (incluindo  $r = a$ ),  $n = 1, 2, \dots$  ficamos com modos caracterizados por dois números quânticos  $(n, m)$ . O primeiro indica o número de nodos da função radial e o segundo a variação de fase numa rotação ( $-m\alpha$ ). Numa rotação temos

$$(n, m) \rightarrow (n, m)$$

Os modos  $(n, m)$  e  $(n, -m)$  são degenerados, não por causa da simetria de rotação, mas por simetria de inversão temporal. Com efeito, como vimos atrás, por inversão temporal

$$(n, m) \rightarrow (n, -m).$$

O facto de a membrana ter simetria de inversão temporal (um movimento invertido no tempo é um movimento possível) implica então que cada frequência tem dois modos distintos  $(n, m)$  e  $(n, -m)$ . Esta degenerescência tem origem na presença de duas simetrias incompatíveis. Isto é, podemos escolher modos invariantes em rotações (a menos de uma mudança fase temporal) mas esses modos não são invariantes sob inversão temporal. Cada modo tem um parceiro com a mesma frequência que é a sua imagem sob a transformação  $t \rightarrow -t$ . Alternativamente podemos escolher modos invariantes sob inversão temporal (como  $\phi_{mx}$  e  $\phi_{my}$ ), com linhas nodais estáticas, mas estes modos não são invariantes sob rotações. Cada modo tem de novo um parceiro que é a sua imagem debaixo de determinada rotação. Não existem modos simultaneamente invariantes sob duas transformações, daí que cada frequência tenha pelo menos um par de modos independentes.

### 3.3 O Átomo

#### 3.3.1 Simetria de rotação em três dimensões

O problema de determinação dos estados estacionários para um electrão num potencial central  $V(r)$  ( $r = |\mathbf{r}|$ ) é o da determinação dos modos



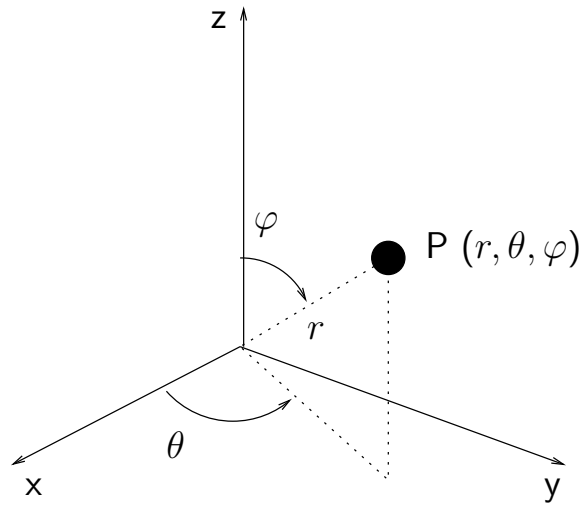


Figura 3.9: Sistema de coordenadas esféricas

normais de um campo de amplitude de probabilidade  $\psi(\mathbf{r})$ . Neste caso a simetria de rotação é mais alargada que no caso da membrana. Todos os pontos a igual distância da origem - posição do núcleo do átomo - são equivalentes. Uma rotação de *qualquer* ângulo em torno de *qualquer* eixo é uma simetria do problema. No entanto rotações em torno de eixos não co-lineares não são compatíveis no sentido em que não existem funções de onda  $\psi(\mathbf{r})$  que tenham apenas uma mudança de fase numa rotação em qualquer eixo.

Escolhamos por exemplo um eixo determinado, eixo  $zz$ . Se caracterizarmos um ponto  $\mathbf{r}$  pelas suas coordenadas esféricas  $(r, \theta, \varphi)$  numa rotação de  $\alpha$  em torno de  $zz$  temos

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r \\ \theta &\rightarrow \theta \\ \varphi &\rightarrow \varphi + \alpha \end{aligned}$$

Uma função de onda  $\psi$  transforma-se em  $\psi_R$  dada por

$$\psi_R(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta, \varphi - \alpha)$$

Como no caso da membrana, podemos escolher modos normais que numa rotação em torno de  $zz$  têm apenas uma variação de fase. Como os modos normais, em mecânica quântica, tem a forma

$$\psi(r, \theta, \varphi, t) = e^{-i\omega t} \phi(r, \theta, \varphi)$$

Verifica-se

$$\phi(r, \theta, \varphi - \alpha) = e^{-im\alpha} \phi(r, \theta, \varphi)$$

O número quântico  $m$  é um inteiro já que, como  $\varphi$  e  $\varphi - 2\pi$  são coordenadas do mesmo ponto, temos que ter

$$\phi(r, \theta, \varphi - 2\pi) = \phi(r, \theta, \varphi).$$

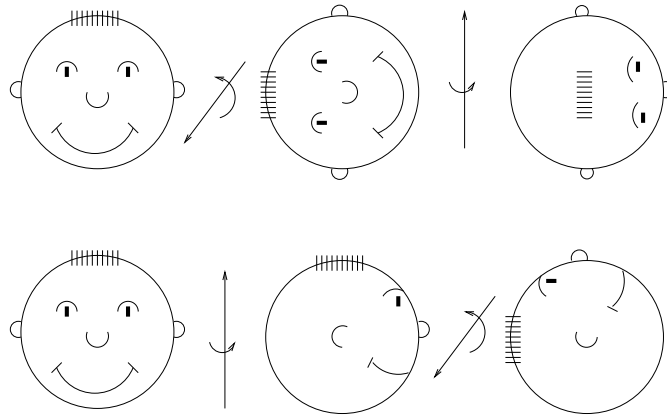


Figura 3.10: A ordem por que as rotações são efectuadas é relevante para determinar a rotação global

o que implica

$$e^{im2\pi} = 1$$

isto é,  $m$  inteiro. Como no caso da membrana, podemos continuar a caracterizar os estados pelo número quântico  $m$ , que determina a variação de fase numa rotação em torno de  $zz$ .

Mas estes estados não podem ser invariantes sob rotações segundo outros eixos. Isto é devido a uma característica geométrica das rotações, nomeadamente o facto de não comutarem. A ordem por que é executada uma sequência de rotações é importante para determinar o estado final.

Vejamos, num exemplo simples como podemos provar que não há estados com  $m = 1$  para todas as direcções. Rodando de  $\pi/2$  segundo  $x$  e depois  $z$

$$\psi \longrightarrow e^{-im_x\pi/2}\psi \longrightarrow e^{-i(m_x+m_z)\pi/2}\psi = -\psi$$

Na ordem inversa (primeiro  $x$  e depois  $z$ )

$$\psi \longrightarrow e^{-im_z\pi/2}\psi \longrightarrow e^{-i(m_x+m_z)\pi/2} = -\psi$$

O estado final seria o mesmo. Mas como se vê na Fig.(3.10), para passar do estado final no primeiro caso, para o estado final do segundo, temos que realizar uma rotação de  $\pi/2$  em torno de um terceiro eixo. A variação de fase correspondente, seria  $\pi/2$  se  $m = 1$  para esse eixo. Mas funções são as mesmas e por isso a variação de fase nessa rotação tem que ser nula. Não podemos ter  $m = 1$  segundo este terceiro eixo. É possível mostrar, a partir das propriedades geométricas das rotações que os únicos estados invariantes sob todas as rotações têm  $m = 0$ , e correspondem às funções que não dependem de  $\theta$  ou  $\varphi$ , apenas de  $r$ .

Sendo assim, e escolhendo os modos normais de modo a serem invariantes (a menos de fases) para rotações segundo um dos eixos (eixo  $zz$ , por convenção) temos apenas duas possibilidades:

- i) O estado tem simetria esférica  $\psi(r, \theta, \varphi) = F(r)$  independente de  $\theta$  e  $\varphi$ . Nesse caso  $m = 0$  também para o eixo  $zz$ .
- ii) o estado pertence a um conjunto de estados que as rotações segundo eixos não co-lineares com  $zz$  transformam uns aos outros. Todos estes estados tem a mesma energia.

Encontramos aqui uma situação semelhante à da membrana. Neste caso as simetrias incompatíveis são as rotações em torno de eixos não co-lineares.

Verifica-se que estas famílias de estados podem ter  $1, 3, 5, \dots, 2l + 1$ , estados com  $l$  inteiro sendo os valores de  $m$  em cada família  $m = -l, -l + 1, \dots, +l$ . Estas famílias de estados  $(l, m)$ ,  $m = -l, \dots, l$  são degeneradas porque estes  $2l + 1$  estados se transformam mutuamente em rotações. São em tudo semelhantes aos pares de estados  $(n, m)$ ,  $(n, -m)$  que, no caso da membrana tem a mesma frequência, por causa de duas simetrias incompatíveis: rotação em torno de um eixo e inversão temporal. O conjunto de simetrias de rotação em três dimensões é mais vasto, há mais transformações que deixam a energia (frequência) invariante e por isso as famílias de estados que se transformam mutuamente em rotações, são mais complexas.

Além destes dois números quânticos  $l$  e  $m$  existe ainda o número quântico radial  $n_r$  que determina, para cada  $l$ , o número de nodos da função de onda radial. No caso do átomo um anulamento da função de onda a uma dada distância do núcleo define uma superfície nodal esférica.

Em conclusão, podemos dizer que, para um potencial de simetria esférica, os níveis de energia são caracterizados por dois números quânticos  $n_r$  e  $l$  e em cada nível há  $2l + 1$  orbitais que correspondem a estados com a mesma energia em virtude de se transformarem entre si sob rotações.

Já mencionamos atrás a designação espectroscópica para o número quântico  $l$

$$\begin{array}{cccc}
 l & = & 0, & 1, & 2, & 3 \\
 & & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\
 & & s & p & d & f
 \end{array}$$

Assim cada nível  $p$  têm 3 estados com  $m = 0, \pm 1$ . Os níveis de  $d$  têm 5 estados  $m = 0, \pm 1, \pm 2$ . Na secção seguinte concretizaremos estas ideias com o caso dos níveis  $p$ .

### 3.3.2 Orbitais p

#### Transformação de Coordenadas numa Rotação

Numa rotação de  $\alpha$  em torno de  $zz$  a coordenada  $z$  de um ponto não é alterada. A transformação de coordenadas  $x, y$  pode deduzir-se das equações:

$$\begin{aligned}x' &= \rho \cos(\phi + \alpha) \\y' &= \rho \text{sen}(\phi + \alpha)\end{aligned}$$

em que  $\rho \equiv \sqrt{x^2 + y^2}$  é a distância ao eixo  $zz$ . Como

$$\begin{aligned}x &= \rho \cos \phi \\y &= \rho \text{sen} \phi\end{aligned}$$

usando as fórmulas de adição para as funções cos e sen obtemos

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \alpha - y \text{sen} \alpha \\y' &= x \text{sen} \alpha + y \cos \alpha\end{aligned}$$

A função de onda de uma orbital  $p_z$  tem a seguinte forma ( $xy$  é um plano nodal)

$$\phi_z = zF(r) \quad (3.24)$$

Numa rotação em torno de  $zz$  a coordenada  $z$  não é alterada. A distância à origem  $r$  também não. A transformação  $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$  é dada por:

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \alpha - y \text{sen} \alpha \\y' &= x \text{sen} \alpha + y \cos \alpha \\z' &= z\end{aligned} \quad (3.25)$$

A transformação da função de onda, como habitualmente, é definida pela equação:

$$\phi_z \rightarrow \psi(x', y', z') = \phi_z(x, y, z) \quad (3.26)$$

O que dá

$$\psi(x', y', z') = zF(r) = z'F(r')$$

uma vez que  $z' = z$  e  $r' = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r$ . Isto mostra que

$$\psi = \phi_z$$

Por outras palavras a orbital  $p_z$  tem número quântico  $m = 0$  para rotações segundo  $zz$ . Mas consideremos, por exemplo, uma rotação em torno

de  $xx$  de  $\pi/2$ . Neste caso

$$\begin{aligned}x' &= x \\y' &= -z \\z' &= y\end{aligned}\tag{3.27}$$

Sendo assim,

$$\phi_z \rightarrow \psi(x', y', z') = \phi_z(x, y, z) = zF(r) = -y'F(r') = -\phi_y\tag{3.28}$$

Se a rotação for em torno de  $yy$ ,

$$\begin{aligned}x' &= z \\y' &= y \\z' &= -x\end{aligned}\tag{3.29}$$

e

$$\phi_z \rightarrow \psi(x', y', z') = \phi_z(x, y, z) = zF(r) = x'F(r') = \phi_x$$

São de facto as três orbitais  $\phi_x$ ,  $\phi_y$  e  $\phi_z$  que constituem um nível  $p$ :

$$\begin{aligned}\phi_x &\equiv xF(r) \\ \phi_y &\equiv yF(r) \\ \phi_z &\equiv zF(r)\end{aligned}\tag{3.30}$$

Numa rotação arbitrária o ponto  $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$  em que  $x, y$  e  $z$  se podem escrever como combinação linear de  $x'$ ,  $y'$  e  $z'$ . Como a distância à origem é invariante, estas três funções transformam-se, como as coordenadas, em combinações lineares delas mesmas.

Se quisermos construir os estados invariantes segundo rotações em torno do eixo do  $zz$  temos que considerar as transformações de  $\phi_x$  e  $\phi_y$ , pois, como vimos  $\phi_z$  já é um estado invariante com número  $m = 0$ . Consideremos então uma rotação de  $\alpha$  em torno de  $zz$ . Inverter as Eqs.(3.25) é simples pois se  $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$  numa rotação de um ângulo  $\alpha$  em torno de  $zz$ ,  $(x', y', z') \rightarrow (x, y, z)$  numa rotação de  $-\alpha$ .

$$\begin{aligned}x &= x' \cos \alpha + y' \text{sen} \alpha \\ y &= -x' \text{sen} \alpha + y' \cos \alpha \\ z &= z'\end{aligned}\tag{3.31}$$

Como

$$\phi_x \rightarrow \psi_1(x', y', z') = \phi_x(x, y, z)$$

vem

$$\begin{aligned}\psi_1(x', y', z') &= xF(r) \\ &= x' \cos \alpha F(r) + y' \text{sen} \alpha F(r) \\ &= \cos \alpha \phi_x + \text{sen} \alpha \phi_y.\end{aligned}$$

De igual modo

$$\phi_y \rightarrow \psi_2(x', y', z') = \phi_y(x, y, z)$$

com

$$\begin{aligned}\psi_2(x', y', z') &= yF(r) \\ &= -x' \operatorname{sen} \alpha F(r) + y' \cos \alpha F(r) \\ &= -\operatorname{sen} \alpha \phi_x + \cos \alpha \phi_y.\end{aligned}$$

Recordemos que no caso da membrana os dois modos com linhas nodais segundo  $xx$  e  $yy$  tinham exactamente a forma de  $\phi_y$  e  $\phi_x$ . Nesse caso construímos modos que só tinham mudança de fase em rotação sobrepondo estes modos com um diferença de fase de  $\pi/2$ . Podemos tentar o mesmo aqui:

$$\phi_+ \equiv \phi_x + e^{i\pi/2} \phi_y = \phi_x + i\phi_y$$

Numa rotação

$$\begin{aligned}\phi_+ &\rightarrow \cos \alpha \phi_x + \operatorname{sen} \alpha \phi_y + i(-\operatorname{sen} \alpha \phi_x + \cos \alpha \phi_y) \\ &= (\cos \alpha - i \operatorname{sen} \alpha) \phi_x + i(\cos \alpha - i \operatorname{sen} \alpha) \phi_y \\ &= e^{-i\alpha} \phi_+\end{aligned}$$

Este é então um estado com  $m = 1$ . De modo idêntico se mostra que

$$\phi_- \equiv \phi_x - i\phi_y$$

é um estado com  $m = -1$ .

Como dissemos atrás, os três estados  $p$ , correspondentes a  $l = 1$  constituem uma família de estados que se transformam mutuamente em rotações e com valores de  $m$  inteiros  $m = -l, -l + 1, \dots, l$  ou seja, para  $l = 1$ ,  $m = 0, \pm 1$ .

# Apêndice A

## Números complexos

### A.1 Representação geométrica

Um número complexo tem uma representação geométrica no plano bem conhecida. A um complexo arbitrário  $z = x + iy$  associamos um ponto cujas coordenadas cartesianas são a parte real e a parte imaginária de  $z$ , isto é o ponto  $(x, y)$ . Esse ponto define também um segmento que tem uma extremidade na origem de coordenadas. Para especificar podemos indicar, em vez das suas componentes segundo os eixos coordenados, o seu comprimento  $r$  e o ângulo  $\theta$  que faz com o semi-eixo positivo dos  $xx$ . Essa representação corresponde a especificar o complexo pelo seu módulo e fase. Geometricamente é fácil ver que

$$x = r \cos(\theta) \quad (\text{A.1})$$

$$y = r \sin(\theta) \quad (\text{A.2})$$

ou seja

$$z = r(\cos(\theta) + i\sin(\theta)) = rE(\theta) \quad (\text{A.3})$$

Esta equação define uma função  $E(\theta) \equiv \cos(\theta) + i\sin(\theta)$  com propriedades bem interessantes.

#### A.1.1 Fórmula de Euler

Usando propriedades elementares das funções trigonométricas o leitor não terá dificuldade em provar as seguintes relações

$$E(\theta + \varphi) = E(\theta)E(\varphi) \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{d}{d\theta}E(\theta) = iE(\theta) \quad (\text{A.5})$$

$$E(0) = 1 \quad (\text{A.6})$$

se ignoramos por um momento que  $i$  é um número imaginário talvez recordemos que existe uma função de variável real exactamente com esta

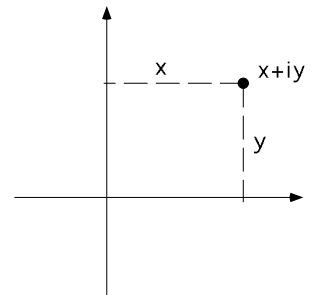


Figura A.1:

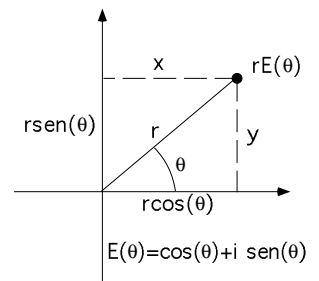


Figura A.2:

propriedades, nomeadamente a função exponencial. Com efeito

$$e^{ax}e^{ay} = e^{a(x+y)} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax} \quad (\text{A.8})$$

$$e^{a0} = e^0 = 1 \quad (\text{A.9})$$

A generalização evidente da função exponencial para argumento imaginário é

$$e^{i\theta} \equiv \cos(\theta) + i\text{sen}(\theta) \quad (\text{A.10})$$

Este resultado é conhecido como fórmula de Euler. Um número complexo pode ser agora representado como  $re^{i\theta}$ . Isso significa que  $e^{i\theta}$  é um complexo de módulo unitário e de fase  $\theta$ . Para registo aqui ficam mais dois resultados que decorrem facilmente dos anteriores

$$\cos(\theta) = \frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta}) \quad (\text{A.11})$$

$$\text{sen}(\theta) = \frac{1}{2i}(e^{i\theta} - e^{-i\theta}) \quad (\text{A.12})$$

## A.2 Representação complexa de oscilações sinusoidais

Uma oscilação sinusoidal, tal como um complexo é determinada por amplitude e uma fase.

$$f(t) = f_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (\text{A.13})$$

Esta amplitude  $f_0$  e a fase  $\omega t + \varphi$  definem um número complexo

$$\hat{f}(t) = f_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (\text{A.14})$$

de que  $f(t)$  é a parte real. O complexo  $\hat{f}(t)$  é representado geometricamente por um vector cuja fase aumenta linearmente no tempo ou seja um vector que roda com velocidade angular  $\omega$ . Suponhamos agora que temos o problema de somar dois sinais  $f(t)$  e  $g(t) = g_0 \cos(\omega t + \theta)$  de amplitudes e fases diferentes mas com a mesma frequência. A parte real da soma de dois complexos é a soma das partes reais de cada um. Isso significa que a soma  $f(t) + g(t)$  é a parte real do complexo  $f_0 e^{i(\omega t + \varphi)} + g_0 e^{i(\omega t + \theta)}$ . Mas agora repare-se. Se somamos dois complexos  $\hat{f}(t)$  e  $\hat{g}(t)$  que rodam com velocidade angular  $\omega$  a soma necessariamente roda com a mesma velocidade. Isto é tem a forma  $\hat{h}(t) = h_0 e^{i(\omega t + \eta)}$ . Isto é suficiente para nos dizer que a soma de  $h(t) = f(t) + g(t)$  é também uma oscilação sinusoidal.

$$h(t) = h_0 \cos(\omega t + \eta) \quad (\text{A.15})$$

Para calcular  $h_0$  é útil recordar que o complexo conjugado de um número  $z = x + iy$  é definido como sendo o que tem a mesma parte real e parte imaginária simétrica  $z^* = x - iy$ . Quer partindo da representação geométrica de complexos, quer da definição de  $e^{i\theta}$  é fácil ver que  $z^* =$

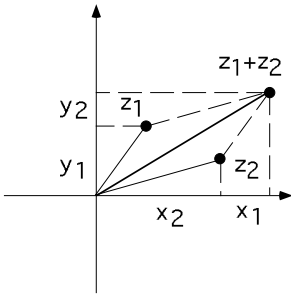


Figura A.3: complexos somam-se segundo a regra do paralelogramo.



## A.2. REPRESENTAÇÃO COMPLEXA DE OSCILAÇÕES SINUSOIDAIS 65

$re^{-i\theta}$ . Então usando as propriedades das eqs.(A.7 a A.9) vemos que  $z^*z = r^2e^{i\theta}e^{-i\theta} = r^2$ . Voltando à soma de sinais sinusoidais

$$\begin{aligned}h_0^2 &= (f_0e^{-i(\omega t+\theta)} + g_0e^{-i(\omega t+\varphi)})(f_0e^{i(\omega t+\theta)} + g_0e^{i(\omega t+\varphi)}) \\ &= f_0^2 + g_0^2 + f_0g_0(e^{i(\theta-\varphi)} + e^{i(-\theta+\varphi)}) \\ &= f_0^2 + g_0^2 + 2f_0g_0 \cos(\theta - \varphi)\end{aligned}\tag{A.16}$$

A amplitude do sinal resultante depende da diferença de fase entre os dois será máxima para diferença de fase nula (ou múltipla de  $2\pi$ ) e mínima para  $\pi$  (ou múltiplo ímpar de  $\pi$ ). Dada a representação geométrica dos complexos este resultado não surpreende. Com efeito se os dois complexos tiverem a mesma fase os segmentos que os representam são paralelos e os seus comprimentos adicionam-se. Se a diferença de fase é de  $\pi$  os segmentos correspondentes têm direcções opostas e os seus comprimentos subtraem-se.



# Bibliografia

- [1] Abraham Pais, *Niels Bohr's Times in Physics, Philosophy and Polity*, Clarendon Press, Oxford, 1991
- [2] P. Grangier, G. Roger, A. Aspect *Europhysics Letters* **1**, p173, 1986
- [3] J. M. B. Lopes dos Santos, *Gazeta de Física* **12** p1 ,1989
- [4] J. M. B. Lopes dos Santos, *Gazeta de Física* **12** p81 ,1989
- [5] J. M Lévy Leblond, F. Balibar *Quantique*, InterEditions, Paris 1984