

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**  
**CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**LUIZ GUSTAVO MONTEIRO RAMOS**

Sistemas quânticos confinados: Potenciais delta entre paredes impenetráveis

Guaratinguetá

2022

**Luiz Gustavo Monteiro Ramos**

**Sistemas quânticos confinados:** Potenciais delta entre paredes impenetráveis

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Bacharelado em Física da Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Bacharelado em Física

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr. Antonio Soares de Castro

Guaratinguetá

2022

R175s Ramos, Luiz Gustavo Monteiro  
Sistemas quânticos confinados: potenciais delta entre paredes impenetráveis / Luiz Gustavo Monteiro Ramos. – Guaratinguetá, 2023.  
48 f : il.  
Bibliografia: f. 33-34

Trabalho de Graduação em Física (Bacharelado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023.  
Orientador: Prof. Dr. Daniel Antonio Soares de Castro

1. Moléculas. 2. Schrodinger, Equação de. 3. Teoria quântica. I. Título.

CDU 541.64

Luciana Máximo  
Bibliotecária/CRB-8 3595

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**  
**CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**LUIZ GUSTAVO MONTEIRO RAMOS**

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO  
REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "GRADUANDO EM  
**BACHARELADO EM FÍSICA**"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM  
**BACHARELADO EM FÍSICA**



Prof.º. Dr.º. MARCO AURÉLIO ALVARENGA MONTEIRO  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**



---

Prof.º. Dr. Antonio Soares de Castro  
Orientador/UNESP-FEG



---

Prof.º. Dr. Alessandro Luiz Ribeiro dos Santos  
UNESP-FEG



---

Prof.º. Dr. Luiz Paulo de Oliveira  
IPEN/CNEN

Novembro, 2022

## DADOS CURRICULARES

### LUIZ GUSTAVO MONTEIRO RAMOS

- NASCIMENTO** 22/12/1995 - São José dos Campos / SP
- FILIAÇÃO** Igor Di Carlos Ramos  
Ivone Aparecida Monteiro Ramos
- 2011 / 2013** Ensino médio  
ETEC São José dos Campos
- 2012 / 2013** Técnico em automação industrial  
ETEC São José dos Campos
- 2019** Escola de Verão em Dinâmica Orbital e Planetologia, UNESP de Guaratinguetá
- 2020** Iniciação Científica supervisionada pela Prof<sup>ª</sup>. Dra. Silvia Giullianti Winter fomentado pelo CNPQ.
- 2020** Expositor no XXXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp com trabalho intitulado: “Dinâmica de Pequenos Corpos no Sistema Kepler-90”, orientado pela Prof<sup>ª</sup>. Dra. Silvia Giullianti Winter.
- 2020** Publicação no periódico Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: “Spin clusters inside four young asteroid groups”, orientado pelo Prof<sup>º</sup>. Dr. Valerio Carruba e coautoria de Federica Spoto, DOI:10.1093/mnras/staa447
- 2021** XIII Escola do CBPF: Introdução à física atômica e de colisões; Monopolos magnéticos.
- 2022** 4<sup>ª</sup> Escola do programa de pós-graduação em física na UERJ: Introdução a simetrias e teoria de grupos; Problemas de MQ; Instrumentação para espectroscopia.

## AGRADECIMENTOS

Primeiro é necessário agradecer ao CNPQ, pelo apoio financeiro, em seguida agradeço todos os funcionários da UNESP e terceiros que mantêm a integridade e o bom funcionamento do patrimônio público. Não obstante, agradeço também todos os colegas e professores que compartilharam conhecimento comigo, em especial o Prof<sup>o</sup>. Antonio e o Prof<sup>o</sup>. Hott.

Sobretudo, se hoje posso apreciar a *physis*, é porque meus pais sempre me encorajaram a valorizar a *scientia*. Portanto, quero expressar minha imensa e eterna gratidão aos meus pais pelo apoio na minha jornada acadêmica.

Este trabalho contou com o apoio da seguinte entidade:

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

(Processo nº: 149369/2021-2)

*“A miséria da ciência é a falta de filosofia.”  
(J. A. Helayël - Neto)*



## RESUMO

No presente trabalho, lidamos com a equação de Schrödinger independente do tempo com interações expressas por combinações de potenciais delta. Esses modelos relativamente simples, nos permitiram prever o desdobramento do nível de energia do estado fundamental na formação de moléculas diatômicas, bem como o fato de que uma partícula sujeita à molécula diatômica ionizada, é mais estável que quando sujeita a um átomo monoelétrico isolado, isto é, dois potenciais delta geram um estado de energia mais baixa que um potencial delta isolado. Ainda, levando em conta o crescente interesse na fabricação e investigação de semicondutores e também o confinamento relativamente recente de átomos e moléculas em cadeias de fulereno, para entender os efeitos no espectro advindos do confinamento, sujeitamos cada uma das interações às paredes impenetráveis (emuladas por condições homogêneas de Dirichlet onde as paredes se localizam). Vale destacar que para determinar as funções de onda nos sistemas confinados, utilizamos o método de expansão em funções características, e tendo em vista que a equação de Schrödinger com potencial expresso por funções delta tem solução exata, tal método nos possibilitou encontrar formas fechadas para seis séries trigonométricas e uma série logarítmica, formas estas que poderiam ser introduzidas na literatura. Além disso, analisando os limites de forte acoplamento em cada uma das situações, expomos as conjecturas necessárias para ocorrer a transgressão do teorema da não degenerescência em uma dimensão para estados ligados, bem como as justificativas para tal transgressão, mais ainda, conseguimos classificar os possíveis cenários que podem invalidar o teorema em questão.

**PALAVRAS-CHAVE:** confinamento; degenerescência; potencial delta.

## ABSTRACT

In the present assignment, we deal with the time-independent Schrödinger equation with interactions given by combinations of delta potentials. These relative simple models, allow us to predict the split of the energy level from the fundamental state in the formation of diatomic molecules, also with these model we show that the particle subject to an ionized diatomic molecule, it is more stable than when subjected to an isolated monoelectron atom, in other words, the combination of two delta potentials create a state with a lower energy than one delta potential. Still, taking into account the growing interest in fabrication and research of semiconductor and also the recent confinement of atoms and molecules in fullerene, to understand the effects on the spectrum from the confinement, we subject each of the interactions to impenetrable walls (emulated by homogeneous Dirichlet conditions where the walls are located). It is worth noting that to determine the wave functions in the confined systems, we use the method of expansion in characteristic functions, and considering that the Schrödinger equation with the potential energy expressed by delta function has exact solution, this method allowed us to find closed forms for six trigonometric series and a logarithmic series, which could be introduced in the literature. Furthermore, by analyzing the strong coupling limits in each of the situations, we expose the necessary conjectures for the transgression of the non-degeneracy theorem in one dimension for bound states, as well as the justifications for such transgression, in addition, we can classify the possible scenarios that may invalidate the theorem itself.

**KEYWORDS:** confinement; degeneracy; delta potential.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>DELTA SIMPLES</b>	<b>15</b>
2.1	Estado ligado	16
2.2	Condição de quantização	16
2.3	Estados de espalhamento	17
2.4	Imersão no poço	18
2.5	Expansão em funções características	19
2.6	Projeção da solução	19
2.7	Espectro de energia	21
2.8	Confrontando os resultados	22
2.9	Dupla degenerescência	22
<b>3</b>	<b>DELTA DUPLO</b>	<b>24</b>
3.1	Estados ligados	24
3.2	Autovalores de energia	25
3.3	Degenerescência dos estados ligados	26
3.4	Aplicação: Estabilidade da molécula diatômica	26
3.5	Confinamento	27
3.6	Expansão simétrica	28
3.7	Expansão assimétrica	28
3.8	Transcrições e extensão do domínio	29
3.9	Condição de quantização associada às autofunções	30
3.10	Quantização dos estados pares	30
3.11	Quantização dos estados ímpares	31
3.12	Estados com energia negativa	31
3.13	Retomando os resultados do sistema livre	32
3.14	Degenerescência do espectro de energia	33
<b>4</b>	<b>TRANSGRESSÃO DO TEOREMA DA NÃO DEGENERESCÊNCIA</b>	<b>34</b>
4.1	Teorema da não degenerescência	34
4.2	A transgressão	34
4.3	Cenários de transgressão do teorema	35
4.4	Abordagem alternativa	36
4.5	A invalidade do Teorema da não degenerescência	37
<b>5</b>	<b>FIGURAS</b>	<b>38</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>44</b>

<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>45</b>
<b>APÊNDICE A – O PROBLEMA DE STURM- LIOUVILLE</b> . . . . .	<b>47</b>
A.1 A série de Fourier . . . . .	47
A.2 Equação autoadjunta . . . . .	49
A.3 Ortogonalidade generalizada das autofunções de um operador autoadjunto . . . . .	49
<b>APÊNDICE B – EQUAÇÃO DIFERENCIAL ORDINÁRIA LINEAR DE</b>	
<b>SEGUNDA ORDEM</b> . . . . .	<b>51</b>
B.1 O wronskiano . . . . .	51
B.2 Uma nova solução . . . . .	51
B.3 Independência linear . . . . .	52
<b>APÊNDICE C – DISTRIBUIÇÕES <math>\delta</math></b> . . . . .	<b>53</b>
<b>APÊNDICE D – EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER</b> . . . . .	<b>54</b>
D.1 Estados estacionários . . . . .	55
D.2 Potenciais simétricos . . . . .	56
D.3 Incerteza de Heisenberg . . . . .	56
D.4 Partícula na caixa . . . . .	58
<b>APÊNDICE E – IDENTIDADES ÚTEIS</b> . . . . .	<b>60</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 5.1 Solução gráfica da condição de quantização para a partícula sujeita ao delta simples. . . . .	38
Figura 5.2 Comportamento dos números quânticos associados à partícula confinada sujeita ao delta simples. . . . .	38
Figura 5.3 Efeito da constante de acoplamento no estado fundamental do poço de potencial infinito. . . . .	39
Figura 5.4 Efeito da constante de acoplamento no segundo estado excitado do poço. . . . .	39
Figura 5.5 Solução gráfica da condição de quantização para a partícula sujeita ao delta duplo. . . . .	40
Figura 5.6 Comportamento dos números quânticos em função da constante de acoplamento para a partícula sujeita ao delta duplo. . . . .	40
Figura 5.7 Solução gráfica das inequações (3.21) e (3.22). . . . .	41
Figura 5.8 Comportamento dos números quânticos associados a estados de energia positiva para a partícula confinada sujeita ao delta duplo. . . . .	41
Figura 5.9 Comportamento dos números quânticos associados a estados de energia negativa para a partícula confinada sujeita ao delta duplo. . . . .	42
Figura 5.10 Valores críticos da constante de acoplamento para haver estados com $E < 0$ para partícula confinada sujeita ao delta duplo. . . . .	42
Figura 5.11 Efeito da constante de acoplamento no estado fundamental e no 1º estado excitado para a partícula confinada sujeita ao delta duplo. . . . .	43
Figura 5.12 Comportamento dos números quânticos associados a estados de energia positiva no limite de forte acoplamento para a partícula confinada sujeita ao delta duplo. . . . .	43

## 1 INTRODUÇÃO

No final do século XIX e início do século XX, fenômenos recém-descobertos pela física experimental como o efeito fotoelétrico, o efeito Compton, a difração da matéria, a catástrofe do ultravioleta e até a estabilidade do átomo, só foram compreendidos com a elaboração do que hoje conhecemos como a teoria da mecânica quântica (NUSSENZVEIG, 2014b; COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALÔE, 1977; GASIOROWICZ, 1974).

Alguns autores afirmam que o marco de nascimento da teoria da mecânica quântica é a hipótese de Max Planck e o trabalho de Albert Einstein (EINSTEIN, 1905), já outros dizem que é hipótese de Louis de Broglie (DE BROGLIE, 1925) e o trabalho de Erwin Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926), mas há um terceiro grupo de autores que preferem chamar o período antes de Schrödinger de velha mecânica quântica, ao passo que o trabalho de Schrödinger marca a transição da velha mecânica quântica para a mecânica quântica moderna.

Uma característica peculiar dos sistemas físicos descritos pela mecânica quântica, é que eles obedecem o que ficou conhecido como "princípio da complementariedade de Niels Bohr". Dependendo das condições que o fenômeno é observado, a matéria manifesta propriedades ondulatórias e/ou propriedades corpusculares. No regime quântico não relativístico, do ponto de vista de Schrödinger, ao invés de procurar pela posição ou o momento da partícula, procuramos pela função de onda  $\Psi(\vec{r}, t)$  associada à partícula que satisfaz a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi. \quad (1.1)$$

Essa equação desempenha um papel análogo à segunda lei de Newton, no sentido de que é uma equação de movimento, porém, a solução da equação de Schrödinger nos fornece o estado quântico da partícula de massa  $m$  que interage com o potencial  $V(\vec{r}, t)$ . O estado quântico  $\Psi(\vec{r}, t)$  por sua vez, pode ser relacionado à densidade de probabilidade de encontrar a partícula, em cada ponto do espaço. As quantidades dinâmicas advindas da mecânica clássica, como posição e momento, são representadas como autovalores de operadores hermitianos que atuam no estado quântico, chamada *quantização canônica* (LEMOS, 2013).

Na mecânica quântica não-relativística, podemos considerar o movimento de um elétron sujeito a um átomo monoelétrônico ou uma molécula diatômica, como um movimento unidimensional ao longo da linha que passa pelos núcleos atômicos, ao passo que a energia potencial de interação de cada núcleo atômico pode ser representado por uma função delta (FROST, 1956; LAPIDUS, 1970), conhecido como potencial delta na literatura (ROBINETT, 2006; GRIFFITHS, 2011b). A vantagem de utilizar potenciais  $\delta$  na equação de Schrödinger independente do tempo, consiste no fato de que assim a equação em questão se torna uma equação de solução exata, sem a necessidade de recorrer a métodos de aproximação como é comum na aplicação da teoria para sistemas mais realistas.

Neste trabalho vamos utilizar potenciais descritos por distribuições delta, haja vista as aplicações bem sucedidas na escala mesoscópica, como descrever a transferência de um núcleon de valência durante uma colisão nuclear (BREIT, 1965), onde tomamos o potencial de interação na equação de Schrödinger como a combinação de dois potenciais delta de diferentes intensidades que se aproximam

com velocidades uniformes. Outra aplicação que também podemos ressaltar é a um modelo para um dipolo elétrico (LAPIDUS, 1980), onde as cargas pontuais do dipolo são representados por dois potenciais delta de intensidades opostas.

No capítulo 2 e 3, apresentamos os potenciais unidimensionais que usamos para analisar os efeitos do confinamento no espectro e nos estados estacionários. Para isso, nos concentramos em obter principalmente os estados ligados gerados pelos potenciais em questão. Apenas no capítulo 2 iremos expor os estados de espalhamento, para mostrar as principais diferenças entre um estado ligado e um estado de espalhamento.

Nosso objetivo principal é entender os efeitos do confinamento no espectro e nos estados estacionários dos sistemas apresentados no capítulo 2 e 3, por isso nos propomos a sujeitar cada uma das interações ao confinamento em um poço de potencial infinito simétrico de dimensão  $L$ , para representar átomos e moléculas confinados. Esse objetivo foi inspirado por um trabalho relativamente recente em que átomos e moléculas foram confinados em cadeias de carbono, mais especificamente cadeias de  $C_{60}$  (fulereno) (DOLMATOV et al., 2004).

No capítulo 4, durante a exploração desses modelos, concluímos que potenciais singulares podem levar a transgressão do teorema da não degenerescência para estados ligados em uma dimensão, mas diferente do que já se pensou (LOUNDON, 1959), essa transgressão ocorre para potenciais singulares de uma classe específica, potenciais com singularidades essenciais, também chamadas de singularidades irregulares (ARFKEN; WEBER, 1988).

Ademais, concluímos também que a nulidade do wronskiano de duas soluções de uma equação diferencial linear de segunda ordem, não é garantia de independência linear, mas a afirmação inversa é verdadeira, isto é, a independência linear de duas soluções garante a nulidade do wronskiano. Portanto o teorema da não degenerescência para estados ligados em uma dimensão, merece certa ressalva para garantir sua validade.

No apêndice, o leitor encontra informações mais detalhadas sobre equações diferenciais de segunda ordem, importantes para a compreensão do capítulo 4, bem como também encontra mais informações sobre a equação de Schrödinger e outros aspectos importantes da teoria da mecânica quântica, como por exemplo o cálculo de incertezas e a obtenção das autofunções do poço de potencial infinito. Vale ressaltar que essas autofunções do poço de potencial infinito foram utilizadas como base para fazer a expansão da solução da equação de Schrödinger independente do tempo para cada um dos sistemas apresentados nos capítulos 2 e 3.

Por fim, na última seção deste trabalho, temos as identidades que estão na literatura utilizada como referência (GRADSTHEYN; RYZHIK, 2007), identidades estas que são muito importantes, pois ao longo do trabalho elas foram utilizadas para encontrar a forma fechada dos estados estacionários e do espectro de energia de cada um dos sistemas que foram confinados.

## 2 DELTA SIMPLES

Conforme a teoria das distribuições, o potencial delta

$$V(x) = -\alpha\delta(x), \quad \alpha > 0, \quad (2.1)$$

doravante referido como delta simples, pode ser interpretado como uma aproximação de uma outra interação  $\tilde{V}$  dada por uma gaussiana. A bem da verdade, na literatura podemos encontrar uma série de outras distribuições que permitem um processo de aproximação análogo (BUTKOV, 1988) para obter uma distribuição  $\delta$ , mas supondo que

$$\tilde{V}(x) = -\frac{V_0}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{a^2}}, \quad (2.2)$$

se ao mesmo tempo que  $a \rightarrow 0$ ,  $V_0 \rightarrow \infty$ , de tal forma que o produto  $aV_0$  é mantido constante, temos que

$$\lim_{\substack{V_0 \rightarrow \infty \\ a \rightarrow 0}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \tilde{V}(x) = -aV_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) = -aV_0. \quad (2.3)$$

Portanto, o potencial  $\tilde{V}$  toma a forma de um delta simples, haja vista que apesar da divergência na origem, a integral do potencial em todo espaço, se comporta como a distribuição  $\delta$  em (III.1), multiplicado pela constante  $aV_0$ , e por comparação, temos que  $\alpha = aV_0$ .

*Nota bene*, uma vez que a função delta tem dimensão inversa da variável que vai no seu argumento, uma breve análise dimensional de (2.1) deixa evidente que a intensidade  $\alpha$  de fato deve ter dimensão de energia x comprimento.

Voltando agora nossa atenção para a equação de Schrödinger com um potencial dado por (2.1), podemos fazer a separação de variáveis da equação, uma vez que o potencial é independente do tempo. Fazendo isso e utilizando as definições

$$\gamma \equiv m\alpha/\hbar^2, \quad k^2 \equiv 2mE/\hbar^2 \quad (2.4)$$

podemos escrever a equação de Schrödinger independente do tempo na forma:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = -2\gamma\delta(x)\psi. \quad (2.5)$$

A equação acima é uma equação de autovalor que, de acordo com a teoria de Sturm-Liouville, para solucioná-la devemos encontrar os pares característicos da equação. A maior parte dos livros-texto, assim como aqui, recorre à continuidade da autofunção e sua descontinuidade na derivada primeira para obter os pares característicos.

A metodologia em si consiste em analisar a solução para pontos onde o potencial é nulo, em seguida conectar a solução recorrendo à continuidade da função de onda, dessa forma, definimos os estados ligados do sistema.

Feito isso, encontramos a energia (autovalor) associada a cada estado (autofunção), usando a



descontinuidade da derivada primeira no ponto de suporte da função delta e por fim, impomos a condição de normalização, assim determinamos completamente os pares característicos associados a estados ligados.

## 2.1 ESTADO LIGADO

A equação (2.5) para o semieixo positivo e para  $E < 0$ , nos pontos onde o potencial é nulo, consiste na equação de Sturm-Liouville (I.1), com  $s(x) = 0$ ,  $p(x) = 1$  e função peso  $r(x) = -1$ , ou seja,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m|E|}{\hbar^2}\psi \Rightarrow \psi_k(x) = A e^{-|k|x} + B e^{|k|x}, \quad x > 0, \quad |k|^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2}, \quad (2.6)$$

por conseguinte, estamos tratando de estados ligados, pois de acordo com (IV.6), o fluxo da densidade de probabilidade é nulo ( $J = 0$ ). Ademais, como as funções de onda devem ser de quadrado absoluto integrável, temos que  $B = 0$ .

Sendo (2.1) um potencial simétrico, as duas soluções linearmente independentes tem paridades bem definidas e podem ser encontradas fazendo a extensão simétrica e assimétrica de  $\psi_k$ , via (IV.18), ou seja,

$$\psi_k^{(\pm)}(x) = [\theta(x) \pm \theta(-x)]A e^{-|kx|}, \quad \forall x \in \mathbb{R}. \quad (2.7)$$

No entanto, apenas a autofunção simétrica respeita a condição de continuidade na origem, haja vista que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \psi_k^{(\pm)}(x) \Big|_{-\epsilon}^{+\epsilon} = A \mp A, \quad (2.8)$$

portanto, descartamos a extensão assimétrica e focamos nossa atenção nos estados ligados pares, que normalizados em termos de  $k$ , têm a forma:

$$\psi_k(x) = \sqrt{|k|} e^{-|kx|}. \quad (2.9)$$

## 2.2 CONDIÇÃO DE QUANTIZAÇÃO

Devido à propriedade de filtragem das distribuições delta, ao integrar a equação (2.5) em um intervalo infinitesimal  $[-\epsilon, +\epsilon]$  e tomar o limite de  $\epsilon \rightarrow 0$ ,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{d\psi(x)}{dx} \Big|_{-\epsilon}^{+\epsilon} = -2\gamma\psi(0), \quad (2.10)$$

temos que a derivada primeira da autofunção, possui uma descontinuidade de salto no ponto de suporte da função delta (a origem neste caso). Substituindo (2.9) em (2.10), temos

$$|k| = \gamma \quad \therefore \quad E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}, \quad (2.11)$$

logo, há um único valor de energia possível, em outras palavras, existe um único estado ligado possível com autofunção expressa por

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{m\alpha}{\hbar^2}} e^{-m\alpha|x|/\hbar^2}. \quad (2.12)$$

Conforme (2.11), o número de onda angular  $k$ , é proporcional à constante de acoplamento e o valor da autofunção avaliado na origem. Quanto mais intenso o acoplamento se torna, maior o salto na derivada primeira, outrossim, o valor da autofunção avaliado na origem também aumenta.

Se calcularmos a incerteza na posição, utilizando a relação (IV.22) do apêndice D.3, temos que

$$\sigma_x = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\hbar^2}{m\alpha}, \quad (2.13)$$

portanto, conforme a constante de acoplamento se intensifica, menor a incerteza, de sorte que no limite de forte acoplamento ( $\alpha \rightarrow \infty$ ), a incerteza na posição tende a zero, ao cabo que toda a probabilidade de encontrar a partícula se concentra na origem. Já a incerteza no momento

$$\sigma_p = \frac{m\alpha}{\hbar} \quad (2.14)$$

crece linearmente com a constante de acoplamento, assim, a incerteza na medida do momento diverge quando intensificada a constante de acoplamento, todavia, vale notar que a relação de incerteza de Heisenberg é satisfeita qualquer que seja a intensidade do acoplamento,

$$\sigma_x \sigma_p = \frac{\hbar\sqrt{2}}{2} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.15)$$

### 2.3 ESTADOS DE ESPALHAMENTO

No caso de  $E > 0$ , a solução de (2.5) é uma combinação de exponenciais complexas (ou ondas planas), logo, conforme (IV.6) o fluxo da densidade de probabilidade não é nulo ( $J \neq 0$ ). Isso significa que estamos lidando com os estados de espalhamento do sistema em questão. Supondo que a partícula começa seu movimento em  $-\infty$  e viaja em direção ao extremo oposto, temos que

$$\psi_k(x) = \begin{cases} A_k e^{ikx} + B_k e^{-ikx}, & x \leq 0 \\ C_k e^{ikx}, & x \geq 0 \end{cases}, \quad (2.16)$$

haja vista que a partícula não deve retornar de  $+\infty$  para  $-\infty$  (GRIFFITHS, 2011b).

Para um dado valor de  $k$ , cada onda plana representa a partícula em uma situação distinta:

- Incidência:  $\psi_A = Ae^{ikx} \Rightarrow \Psi_A = Ae^{i(kx-wt)}$ ;
- Reflexão:  $\psi_B = Be^{-ikx} \Rightarrow \Psi_B = Be^{-i(kx-wt)}$ ;
- Transmissão:  $\psi_C = Ce^{ikx} \Rightarrow \Psi_C = Ce^{i(kx-wt)}$ .

Sendo  $w = E/\hbar$  a velocidade angular associada a onda plana e  $E$  a constante de separação da equação de Schrödinger dependente do tempo (Apêndice D). Tomando o fluxo de probabilidade ( $J$ ) em cada uma das situações, confirma-se qual o sentido de propagação da partícula em cada uma delas, na incidência, na reflexão e na transmissão, temos respectivamente que

$$J_A = \frac{\hbar k |A|^2}{m}, \quad J_B = -\frac{\hbar k |B|^2}{m}, \quad J_C = \frac{\hbar k |C|^2}{m}. \quad (2.17)$$

Analisando a função de onda na situação de transmissão em um referencial que acompanha o fluxo  $J_C$ , temos que

$$\Psi_C(x') = Ce^{ikx'}, \quad \forall t, \quad (2.18)$$

mas, utilizando a transformada de Galileu para relacionar esse referencial que acompanha  $J_C$  com um referencial fixo, onde o potencial delta fica na origem, temos que

$$x' = x - vt \Rightarrow x = x' + vt, \quad (2.19)$$

sendo  $v = w/k$  a velocidade com que a onda plana se desloca. Portanto o referencial que acompanhou  $J_C$ , após um tempo  $t$ , se deslocou para a direita em relação a origem do referencial fixo, o que significa que a onda se desloca para a direita. A mesma análise pode ser feita para a onda incidente, bem como pode ser feita para a onda refletida, mas pela mesma lógica, neste último caso concluímos que a onda se desloca para a esquerda em relação a origem do referencial fixado (NUSSENZVEIG, 2014a).

Ao invés da condição de quantização, a continuidade e a descontinuidade de salto da derivada primeira da solução no ponto de suporte da distribuição  $\delta$ , definem as frações de probabilidade da partícula ser refletida na origem ou atravessá-la para um certo valor de energia, chamados coeficientes de reflexão  $R$  e transmissão  $T$ ,

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{J_B}{J_A} = \frac{\xi^2}{1 + \xi^2}, \quad T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{J_C}{J_A} = \frac{1}{1 + \xi^2} \quad (2.20)$$

Onde  $\xi \equiv \gamma/k$ . Dada a interpretação física dos coeficientes  $R$  e  $T$ , a soma entre eles deve estar normalizada,  $R + T = 1$ . Além disso, não teremos restrição alguma sobre os valores de  $k$ , de modo que o espectro é um *continuum* e a partícula no regime de espalhamento não pode ser encontrada em um único estado estacionário, pois as ondas planas não são normalizáveis.

Entretanto, é possível construir um pacote de ondas fazendo uma superposição contínua dessas exponenciais, esta superposição por sua vez, se assemelha com a transformada de Fourier (dependendo de como definimos a transformada e sua inversa) da onda incidente, refletida ou transmitida. Por exemplo, no caso da região de transmissão ( $x > 0$ ),

$$\Psi_C(x) = \int_0^\infty dk \tilde{C}(k) e^{i(kx - wt)}, \quad (2.21)$$

recorrendo ao teorema de Parseval, ou a interpretação de que  $|C(k)|^2$  representa a fração de probabilidade da partícula estar no estado estacionário com energia proporcional a  $k$ , temos que

$$\int_0^\infty dx |\Psi_C|^2 = \int_0^\infty dk |\tilde{C}(k)|^2 < 1. \quad (2.22)$$

## 2.4 IMERSÃO NO POÇO

Encontramos um número razoável de abordagens diferentes para o problema do delta simples imerso em um poço de potencial infinito. Já foi feito utilizando-se do método de fatoração (PEDRAM; VAHABI, 2010), o método de expansão perturbativa na constante de acoplamento (BERA; BHAT; TACHARJEE, 2008) e de modo não-perturbativo via série de Fourier (CASTRO; VIEIRA, 2020). O

mesmo problema, também, já foi abordado com o método de expansão em funções características (TAMVAKIS, 2005) que adotamos. Vamos expandir a solução da equação de Schrödinger, utilizando os estados estacionários do poço de potencial infinito como base.

Por simetria, podemos de antemão afirmar que os estados ímpares não são afetados pela função  $\delta$  na origem, haja vista que para a assimetria ser viável, é necessário que a autofunção se anule na origem. Dessa forma, apenas os estados estacionários simétricos do poço são afetados pela presença do potencial delta, ao cabo que a solução assimétrica para o problema é a mesma do poço de potencial infinito.

## 2.5 EXPANSÃO EM FUNÇÕES CARACTERÍSTICAS

Conforme a teoria de Sturm-Liouville, podemos utilizar as autofunções de um operador hermitiano, como base para expandir uma outra função, desde que respeite as mesmas condições de contorno da base:

[...] mostramos como construir, a partir das funções características de um operador diferencial auto adjunto, uma base ortogonal para o espaço apropriado de funções. Esta base pode, então ser usada para resolver vários problemas relacionados, tais como, em primeiro lugar, as equações diferenciais não-homogêneas, envolvendo o mesmo operador diferencial. (BUTKOV, 1988, p. 494)

Assim como os senos e cossenos da série de Fourier (I.15), as autofunções do poço de potencial infinito (IV.33) são todas ortogonais entre si, de sorte que a superposição das autofunções (IV.32), formam uma base ortonormal para o espaço de Hilbert. Isso significa que para encontrar a solução do delta simples imerso no poço, podemos projetar os estados estacionários do sistema, nas autofunções do próprio poço de potencial infinito.

## 2.6 PROJEÇÃO DA SOLUÇÃO

No caso de (2.5), dada a comutatividade do operador hamiltoniano com o operador paridade, a solução geral da equação de Schrödinger independente do tempo é a combinação de duas funções com paridade bem definida, conforme (IV.18). Ambas as soluções, a simétrica  $\psi^{(+)}(x)$  e a assimétrica  $\psi^{(-)}(x)$ , expandidas na base de autofunções do poço de potencial infinito, são expressas pelos somatórios

$$\psi^{(+)}(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_{2n-1} \phi_{2n-1}(x), \quad \psi^{(-)}(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_{2n} \phi_{2n}(x). \quad (2.23)$$

Já sabemos que a solução ímpar não é afetada pela distribuição  $\delta$  na origem, uma vez que  $\phi_{2n}(0) = 0$ . Em relação aos estados estacionários simétricos, por conveniência reescrevemos a equação (2.5) na forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = \frac{2gL}{\pi}\delta(x)\psi, \quad g = \frac{m\alpha\pi}{\hbar^2L}, \quad (2.24)$$

sendo  $L$  a dimensão do poço e  $g$  um parâmetro adimensional que relaciona a constante de acoplamento  $\alpha$  com a massa da partícula e a largura do poço em que o delta simples está sendo imerso.

Em seguida, substituindo a expansão para  $\psi^{(+)}$  na equação acima, temos que

$$\sum_{n=1}^{\infty} [(2n-1)^2 - \zeta^2] a_{2n-1} \phi_{2n-1}(x) = \frac{2gL}{\pi} \delta(x) \psi_{\zeta}^{(+)}(0), \quad \zeta \equiv \frac{kL}{\pi} \quad (2.25)$$

e fazendo o produto interno da relação acima com um dos estados estacionários simétricos,  $\phi_{2n-1}$  do poço, determinamos a projeção da solução em cada estado estacionário  $\phi_{2n-1}$ ,

$$a_{2n-1} = \frac{2gL}{\pi} \frac{\psi_{\zeta}^{(+)}(0) \phi_{2n-1}^*(0)}{(2n-1)^2 - \zeta^2}, \quad (2.26)$$

ou seja, determinamos as componentes da solução no espaço gerado pelas autofunções do poço e conseqüentemente, podemos reescrever a expansão de  $\psi^{(+)}$  na forma

$$\psi_{\zeta}^{(+)}(x) = \psi_{\zeta}^{(+)}(0) \frac{2gL}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\phi_{2n-1}^*(0) \phi_{2n-1}(x)}{(2n-1)^2 - \zeta^2}. \quad (2.27)$$

Com os coeficientes em mãos, encontramos uma forma fechada para a série trigonométrica que expressa a expansão da solução par, recorrendo às identidades (A.1) e (A.2). Subtraindo e somando as identidades em questão, temos respectivamente

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos(2k-1)x}{(2k-1)^2 - \alpha^2} = -\frac{\pi}{4} \frac{\text{sen } \alpha[x - (2m+1/2)\pi]}{\alpha \cos \alpha\pi/2}, \quad (2.28)$$

$$[2m\pi \leq x \leq (2m+1)\pi, \alpha \text{ não inteiro.}]$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos(2k)x}{(2k)^2 - \alpha^2} = -\frac{\pi}{4} \frac{\cos \alpha[x - (2m+1/2)\pi]}{\alpha \text{sen } \alpha\pi/2}, \quad (2.29)$$

$$[2m\pi \leq x \leq (2m+1)\pi, \alpha \text{ não inteiro.}]$$

Escolhendo  $m = 0$  e utilizando (2.28) com as transcrições  $k \rightarrow n$ ,  $x \rightarrow \pi x/L$ ,  $\alpha \rightarrow \zeta$  e fazendo a extensão simétrica do domínio, temos a seguinte forma fechada para  $\psi_{\zeta}^{(+)}$ :

$$\psi_{\zeta}^{(+)}(x) = -\frac{g\psi_{\zeta}^{(+)}(0)}{\zeta \cos \zeta\pi/2} \text{sen} \frac{\zeta\pi(|x| - L/2)}{L}, \quad |x| \leq L/2. \quad (2.30)$$

A solução simétrica fica escrita em termos do número quântico  $\zeta$  (fornecido pela condição de quantização), do parâmetro adimensional  $g$  (advindo do próprio sistema físico) e do valor da autofunção avaliado na origem.

Para encontrar a forma final da autofunção precisamos garantir que a autofunção esteja normalizada, é justamente essa condição de normalização que usamos para determinar o módulo de  $\psi_{\zeta}^{(+)}(0)$ , que já nos é suficiente para obter a densidade de probabilidade, a grandeza que tem uma interpretação física

consistente, conforme a regra de Born (IV.2). Fazendo então a normalização de (2.30), temos que

$$|\psi_{\zeta}^{(+)}(0)| = \frac{2}{L} \frac{\zeta \cos(\zeta\pi/2)}{g} \left| \left( 1 - \frac{\text{sen } \zeta\pi}{\zeta\pi} \right) \right|^{-1/2} \quad (2.31)$$

$$\therefore \psi_{\zeta}^{(+)}(x) = -\sqrt{\frac{2}{L}} \frac{\text{sen}[\zeta\pi(|x| - L/2)/L]}{[1 - (\text{sen } \zeta\pi)/(\zeta\pi)]^{1/2}}, \quad (2.32)$$

## 2.7 ESPECTRO DE ENERGIA

No *modus operandi* que adotamos para encontrar os estados quânticos do sistema imerso no poço sujeito ao delta simples, a descontinuidade da derivada primeira da autofunção já foi útil para encontrar a projeção da solução na base das autofunções do poço. Nessa metodologia, para encontrar a condição de quantização, vamos tomar  $x = 0$  em (2.27)

$$\frac{\pi}{2gL} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|\phi_{2n-1}(0)|^2}{(2n-1)^2 - \zeta^2} \quad (2.33)$$

e recorrer a identidade (A.3), assim temos que

$$\frac{\zeta}{g} = \tan \frac{\zeta\pi}{2} \quad (2.34)$$

Devido a periodicidade do membro direito da condição de quantização, podemos esperar uma infinidade de autovalores possíveis, conseqüentemente, uma infinidade de estados ligados possíveis com energia positiva. A solução gráfica da equação transcendental (2.34), exposta na figura 4.1, mostra que existe um valor crítico de  $g$  para que o estado fundamental esteja associado a uma energia positiva. Realizando uma expansão de primeira ordem de (2.34) em torno da origem, temos que

$$\frac{1}{g} \zeta \approx \frac{\pi}{2} \zeta, \quad (2.35)$$

então  $\nexists \zeta \in \mathbb{R}$  associado ao estado fundamental que satisfaz a condição de quantização se  $\frac{1}{g} < \frac{\pi}{2}$ , ou seja, quando o acoplamento é forte o suficiente ( $g > 2/\pi$ ), não há interseção de ambos os membros da equação transcendental entre  $[0, 1]$ , de sorte que não existe  $\zeta$  real que satisfaz a condição de quantização para o estado fundamental, mas existe um  $\zeta$ , puramente imaginário ( $\zeta = i|\zeta|$ ) que satisfaz.

Nesse caso, se  $\zeta = i|\zeta| \Rightarrow E < 0$ , por conseguinte a autofunção e a condição de quantização ficam sendo expressas respectivamente por

$$\psi_{\zeta}^{(+)}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{\text{senh } |\zeta|\pi(|x| - L/2)/L}{\sqrt{1 - (\text{senh } |\zeta|\pi)/(|\zeta|\pi)}}, \quad \tanh \frac{|\zeta|\pi}{2} = \frac{|\zeta|}{g}. \quad (2.36)$$

Conforme a solução gráfica na figura 4.1, vemos que há apenas um estado de energia negativa possível, pois ambos os membros da equação transcendental, interceptam-se apenas uma vez.

## 2.8 CONFRONTANDO OS RESULTADOS

Tomando o limite de  $L \rightarrow \infty$  na autofunção e na condição de quantização para o estado fundamental em termos de  $|k|$  e  $\gamma$ , estamos livrando o sistema das paredes intransponíveis, ao cabo que o estado de energia negativa do sistema *a priori* confinado, recai no estado ligado e na quantização do sistema livre do poço, dados em (2.11) e (2.12), exceto por um fator de fase,

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \psi_k^{(+)}(x) = -i\sqrt{|k|}e^{-|k|x}, \quad \lim_{L \rightarrow \infty} \tanh \frac{|k|L}{2} = 1 \Rightarrow |k| = \gamma. \quad (2.37)$$

## 2.9 DUPLA DEGENERESCÊNCIA

No limite de forte acoplamento, o espectro passa a ser composto por dupletos, uma vez que há uma convergência dos autovalores de energia associados aos estados pares com os autovalores associados aos estados ímpares. Tomando o limite de  $g \rightarrow \infty$  em (2.34), temos que

$$\lim_{g \rightarrow \infty} \frac{\zeta}{g} = 0 \Rightarrow \tan \frac{\zeta\pi}{2} = 0 \therefore \zeta = 2n, \quad n \in \mathbb{N}^* - \{1\}, \quad (2.38)$$

onde excluímos o elemento unitário, pois conforme a seção anterior, o estado fundamental tem um comportamento peculiar quando  $g > 2/\pi$ .

Recorrendo a métodos numéricos e recursos computacionais, podemos fazer um gráfico de  $\zeta$  em função do parâmetro adimensional  $g$  como na figura 4.2. Dessa forma temos um bom panorama do comportamento dos números quânticos de acordo com a variação da constante de acoplamento. De modo geral, podemos sumarizar a relação dos autovalores  $\zeta$  conforme a intensidade da constante de acoplamento da seguinte forma:

- $2n - 1 < \zeta \leq 2n$  se  $g < 0$ ;
- $2n - 2 < \zeta \leq 2n - 1$  se  $g > 0$  com  $n \neq 1$ ;
- Se  $g \rightarrow -\infty$ ,  $|\zeta| \rightarrow 2n$ ;
- Se  $g \rightarrow +\infty$ ,  $|\zeta| \rightarrow 2n - 2$  com  $n \neq 1$ .

Conforme a interação se torna mais repulsiva, os níveis de energia dos estados pares se eleva, até que na conjectura de uma repulsão infinita ( $g \rightarrow -\infty$ ), o nível de energia de cada um dos estados pares coincide com o nível de energia dos estados ímpares. Em outras palavras, gradualmente os níveis de energia se elevam até que ocorra uma coincidência dos níveis de energia subsequentes.

Em contrapartida, se interação é cada vez mais atrativa, no limite de uma atração muito intensa ( $g \rightarrow -\infty$ ), os níveis de energia abaixam, até que o único estado ligado não degenerado é o estado fundamental, pois como podemos ver na figura 4.2, o nível de energia não fica limitado a um valor discreto, ao cabo que diverge negativamente conforme a intensificação da constante de acoplamento.

Na figura 4.3, onde expomos o efeito da constante de acoplamento no estado fundamental, fica mais claro o motivo dessa tendência do espectro se tornar duplamente degenerado. Conforme o potencial delta se torna cada vez mais repulsivo, a probabilidade na origem vai diminuindo, até o ponto em que no limite de forte acoplamento surge um nó na origem.

Já no caso em que o potencial se torna cada vez mais atrativo, toda a probabilidade tende a se concentrar próximo da origem. Um detalhe peculiar é que quando a constante de acoplamento é superior ao valor crítico ( $g > 2/\pi$ ) e o estado fundamental passa a ter energia negativa, ocorre uma mudança na concavidade da autofunção.

Vale ressaltar também que na figura 4.4, onde expomos o efeito da constante de acoplamento no segundo estado excitado, vemos que mesmo no limite de um potencial infinitamente atrativo, os estados excitados simétricos não concentram a probabilidade na origem, mas também passam a se anular na origem.



### 3 DELTA DUPLO

Assumindo que o potencial delta é uma aproximação razoável para representar a energia de interação de átomos monoelétrônicos, a combinação de dois potenciais delta, pode representar o potencial de interação de uma molécula diatômica na escala mesoscópica. Chamamos essa combinação de delta duplo e expressamos na forma

$$V(x) = -\frac{\alpha}{2} \left[ \delta(x - x_0) + \delta(x + x_0) \right]. \quad (3.1)$$

Vale ressaltar que ambas funções delta tem mesma intensidade, ou seja, é uma combinação homogênea de potenciais delta. Então, esse modelo é válido para moléculas diatômicas constituídas de átomos com mesmo número atômico.

Desta vez, não iremos nos preocupar em encontrar os estados de espalhamento do sistema, mas apenas os estados ligados, porém, não iremos deixar de impor o confinamento simétrico e mais uma vez usufruir do método de expansão em funções características, a fim de obter o espectro e as funções de onda do sistema confinado.

#### 3.1 ESTADOS LIGADOS

Sendo (3.1) um potencial estacionário, podemos mais uma vez fazer a separação de variáveis na equação de Schrödinger, e nos ater à equação de Schrödinger independente do tempo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = -\gamma\psi \left[ \delta(x - x_0) + \delta(x + x_0) \right]. \quad (3.2)$$

Acima, estamos utilizando os mesmos parâmetros  $k$  e  $\gamma$  dados em (2.4). Sabemos que a solução para a equação de Schrödinger nas regiões onde o potencial é nulo, consiste no problema de Sturm-Liouville para o operador derivada segunda, ao passo que a solução de (3.2) para  $E < 0$ , no semieixo positivo, pode ser escrita na forma:

$$\psi_k(x) = \begin{cases} a e^{-|k|x} + b e^{|k|x}, & x \leq x_0 \\ D e^{-|k|x}, & x \geq x_0 \end{cases}, \quad |k|^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2}. \quad (3.3)$$

Cientes que a solução da equação de Schrödinger com potenciais simétricos, fornece estados quânticos descritos por funções de paridade bem definida, é conveniente reescrever a solução para  $0 \leq x \leq x_0$  como a combinação de cossenos e senos hiperbólicos. Utilizando o fato de que:

$$e^{|k|x} = \cosh |k|x + \sinh |k|x \quad (3.4)$$

temos que (3.5) pode ser reescrita na forma

$$\psi_k(x) = \begin{cases} A \cosh |k|x + B \sinh |k|x, & x \leq x_0 \\ D e^{-|k|x}, & x \geq x_0 \end{cases}, \quad A = \frac{a+b}{2}, \quad B = \frac{a-b}{2} \quad (3.5)$$

Assim, usando a condição de continuidade na origem, no caso da solução ímpar temos que  $A = 0$ , ao cabo que no caso da solução par, temos que  $B = 0$ . Portanto<sup>1</sup>,

$$\psi_k^{(+)}(x) = \begin{cases} A \cosh |k|x, & |x| \leq x_0 \\ D e^{-|k|x}, & |x| \geq x_0 \end{cases}, \quad \psi_k^{(-)}(x) = \begin{cases} B \sinh |k|x, & |x| \leq x_0 \\ \mathcal{S}(x) \tilde{D} e^{-|k|x}, & |x| \geq x_0 \end{cases}, \quad (3.6)$$

Usando a continuidade das autofunções em  $x_0$  e a condição de normalização, temos que os estados ligados do delta duplo, são expressos por

$$\psi_k^{(+)}(x) = \sqrt{\frac{2|k|}{e^{2|k|x_0} + 2|k|x_0 + 1}} \times \begin{cases} \cosh |k|x, & |x| \leq x_0 \\ e^{-|k|(|x|-x_0)} \cosh |k|x_0, & |x| \geq x_0 \end{cases} \quad (3.7)$$

e

$$\psi_k^{(-)}(x) = \sqrt{\frac{2|k|}{e^{2|k|x_0} - 2|k|x_0 - 1}} \times \begin{cases} \sinh |k|x, & |x| \leq x_0 \\ \mathcal{S}(x) e^{-|k|(|x|-x_0)} \sinh |k|x_0, & |x| \geq x_0 \end{cases}. \quad (3.8)$$

Diferente do delta simples, as condições de continuidade nos pontos de suporte das funções delta, não excluíram a possibilidade de uma solução ímpar para a equação de Schrödinger, ao cabo que no caso do delta duplo, temos dois estados ligados possíveis.

### 3.2 AUTOVALORES DE ENERGIA

No delta simples, utilizamos a descontinuidade na origem para obter a condição de quantização do estado fundamental. No delta duplo, a descontinuidade na derivada se dá nos pontos  $\pm x_0$ ,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{d\psi(x)}{dx} \Big|_{\pm x_0 - \epsilon}^{\pm x_0 + \epsilon} = -\gamma \psi(\pm x_0). \quad (3.9)$$

Substituindo (3.7) e (3.8) em (3.9), obtemos as respectivas condições de quantização para os estados pares e ímpares:

$$\tanh |k|x_0 = \frac{\gamma x_0}{|k|x_0} - 1, \quad \tanh |k|x_0 = \left( \frac{\gamma x_0}{|k|x_0} - 1 \right)^{-1}. \quad (3.10)$$

Conforme a solução gráfica da equação transcendental acima, exposta na figura 4.5, avaliando o comportamento na origem e o comportamento assintótico da condição de quantização dos estados ligados pares, notamos que para qualquer valor de  $x_0$  há sempre uma solução para a equação transcendental que determina a energia do estado par.

Por outro lado, fazendo uma aproximação de primeira ordem em torno da origem da condição de quantização dos estados ligados ímpares, temos que

$$|k|x_0 \approx \frac{|k|x_0}{\gamma x_0}, \quad (3.11)$$

assim, não há interseção entre os membros da equação transcendental se  $\gamma x_0 < 1$ .

<sup>1</sup> Sendo  $\mathcal{S}(x)$  a função sinal, definida por  $\mathcal{S}(x) = \theta(x) - \theta(-x)$ .

Utilizando recursos computacionais podemos fazer um gráfico do parâmetro  $kx_0$  em função de  $\gamma x_0$ , como na figura 4.6. Tanto a solução gráfica 4.5 quanto a figura 4.6, mostram que aumentando o parâmetro  $\gamma x_0$  há uma tendência na formação de um duplete entre o estado fundamental e o 1º estado excitado.

### 3.3 DEGENERESCÊNCIA DOS ESTADOS LIGADOS

Voltando nossa atenção para a a solução gráfica, a justificativa do duplete se dá pelo fato de que conforme o parâmetro  $\gamma x_0$  cresce, ambas interseções das equações transcendentais ocorrem na assíntota horizontal da tangente hiperbólica, de modo que

$$\left( \frac{\gamma x_0}{|k|x_0} - 1 \right)^{\pm 1} \rightarrow 1 \Rightarrow |k| \rightarrow \frac{\gamma}{2}. \quad (3.12)$$

A variação do parâmetro  $\gamma x_0$ , pode ser interpretada como um afastamento (aproximação) ou uma suavização (intensificação) das interações, ao cabo que no limite ( $|\gamma x_0| \rightarrow \infty$ ) o sistema se comporta como dois delta simples isolados, ou que as funções delta se tornam duas barreiras (poço) intransponíveis (infinitamente fundo), dependendo da orientação das distribuições delta.

Suavizando o parâmetro  $\gamma x_0$ , ao invés de testemunhar o levantamento de uma degenerescência, nos deparamos com o desdobramento do nível do energia em um nível mais baixo (associado ao estado par) e outro mais elevado (associado ao estado ímpar) que o original. Se olharmos para a incerteza na medida da posição,

$$\left( \frac{\sigma_x^{(\pm)}}{x_0} \right)_{kx_0} = \frac{1}{\sqrt{e^{2|k|x_0} \pm 2|k|x_0 \pm 1}} \left[ \pm \frac{2|k|x_0}{3} \pm \frac{1}{|k|x_0} + (e^{2|k|x_0} \pm 1) \left( 1 + \frac{1}{2|k|x_0^2} \right) \right]^{1/2}, \quad (3.13)$$

diferente do delta simples, no limite de forte acoplamento ( $|k| \rightarrow \gamma/2 \rightarrow \infty$ ) a incerteza não tende a zero, mas sim para  $\pm x_0$ .

Conforme a constante de acoplamento intensifica, a descontinuidade na derivada das autofunções intensifica idem, ao passo que a partícula tende a ficar bem localizada nos pontos  $-x_0$  e  $+x_0$ . Portanto, a explicação geométrica dessa dupla degenerescência, se deve ao fato de que a superposição dos estados ligados dos deltas simples outrora isolados, pode ser feita tanto de maneira simétrica, quanto assimétrica.

Apesar da solução par não possuir um zero na origem, quando  $|\gamma x_0| \rightarrow \infty$  ela passa a ter, uma vez que a densidade de probabilidade tende a se concentrar próxima dos pontos de suporte das funções delta, permitindo assim tanto a extensão simétrica quanto a assimétrica para o mesmo autovalor de energia.

### 3.4 APLICAÇÃO: ESTABILIDADE DA MOLÉCULA DIATÔMICA

Avaliando a quantização do delta simples (2.11) e do delta duplo (3.10) com a mesma constante de acoplamento ( $\alpha/2$ ), notamos que uma partícula sujeita a dois deltas relativamente próximos, gera um

estado ligado mais favorável que de um delta simples isolado, sendo a condição de quantização

$$\tanh |k|x_0 = \frac{\gamma}{|k|} - 1 \Rightarrow 1 \geq \frac{\gamma}{|k|} - 1 \therefore E \leq -\frac{m\alpha^2}{8\hbar^2}. \quad (3.14)$$

Supondo que cada função delta, representa o potencial de interação de um átomo de  $H$ , esse é um modelo relativamente simples para prever o desdobramento do nível de energia do estado fundamental na formação da molécula de  $H_2$ . Ademais, nessa conjectura de que o potencial de interação de um átomo monoelétrônico pode ser representado por um delta simples, o elétron sujeito à molécula diatômica ionizada fica mais estável que quando sujeito apenas a um átomo isolado, pois a energia do estado fundamental é mais negativa (GASIOROWICZ, 1974) quando os deltas estão relativamente próximos.

Essa é uma consequência puramente geométrica, uma vez que tanto no delta simples quanto no delta duplo a energia dos estados estacionários é proporcional a descontinuidade na derivada primeira da autofunção, quanto mais intensa essa descontinuidade, maior a energia do estado. No delta duplo, as descontinuidades da derivada primeira na autofunção associada ao estado fundamental, são menos acentuadas que no delta simples, de modo que a energia associada ao estado fundamental é mais negativa no caso do delta duplo.

A medida que átomos monoelétrônicos não são encontrados isolados, mas tem uma tendência em formar as chamadas moléculas covalentes (EISBERG; RESNICK, 1979; TIPLER; LLEWELLYN, 2010), de certa forma o modelo está de acordo com a realidade.

### 3.5 CONFINAMENTO

Submetendo o delta duplo ao confinamento no poço simétrico, como fizemos com o delta simples, a equação de Schrödinger independente do tempo em termos dos parâmetros  $g$ ,  $k$  e  $L$  fica na forma:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = -\frac{\pi g}{L} \left[ \delta(x - x_0)\psi(x_0) + \delta(x + x_0)\psi(-x_0) \right]. \quad (3.15)$$

No caso do delta duplo, os estados ligados do poço de potencial infinito de paridade ímpar, também são afetados pelo potencial, ao cabo que temos que fazer a projeção da equação (3.15) no espaço gerado pelos estados simétricos e também no espaço gerado pelos estados assimétricos do poço de potencial infinito. Tendo determinado os coeficientes de cada expansão via (3.15), e definido o número quântico  $\zeta \equiv kL/\pi$ , temos que

$$\psi_{\zeta}^{(+)}(x) = \psi_{\zeta}^{(+)}(x_0) \frac{2gL}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\phi_{2n-1}(x_0)\phi_{2n-1}(x)}{(2n-1)^2 - \zeta^2}, \quad (3.16)$$

$$\psi_{\zeta}^{(-)}(x) = \frac{2gL}{\pi} \psi_{\zeta}^{(-)}(x_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\phi_{2n}(x_0)\phi_{2n}(x)}{(2n)^2 - \zeta^2}. \quad (3.17)$$

### 3.6 EXPANSÃO SIMÉTRICA

De modo geral, para deduzir uma forma fechada para os estados pares do delta duplo confinado, precisamos lidar com

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos (2k-1)x \cos (2k-1)y}{(2k-1)^2 - \alpha^2} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos (2k-1)(x+y) + \cos (2k-1)(x-y)}{(2k-1)^2 - \alpha^2}. \quad (3.18)$$

Como deve haver uma invariância na permutação das variáveis  $x$  e  $y$ , usando (2.28), temos que

$$\begin{aligned} & \therefore \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos (2k-1)x \cos (2k-1)y}{(2k-1)^2 - \alpha^2} \\ & = -\frac{\pi}{4 \cos \zeta \pi / 2} \{ \text{sen } \alpha [x+y - (2m+1/2)\pi] + \text{sen } \alpha [\pm(x-y) - (2m+1/2)\pi] \}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Para encontrar o domínio de validade da expressão (3.19) é necessário resolver o sistema de inequações,

$$\begin{cases} 2m\pi \leq x+y \leq (2m+1)\pi \\ 2m\pi \leq \pm(x-y) \leq (2m+1)\pi \end{cases}, \quad (3.20)$$

$$(+)\begin{cases} 2m\pi - y \leq x \leq (2m+1)\pi - y \\ 2m\pi + y \leq x \leq (2m+1)\pi + y \end{cases} \Rightarrow 2m\pi + |y| \leq x \leq (2m+1)\pi - |y| \quad (3.21)$$

$$(-)\begin{cases} 2m\pi - x \leq y \leq (2m+1)\pi - x \\ 2m\pi + x \leq y \leq (2m+1)\pi + x \end{cases} \Rightarrow 2m\pi + |x| \leq y \leq (2m+1)\pi - |x|. \quad (3.22)$$

Conforme vemos nas figuras 4.7.(a) e 4.7.(b), o intervalo de validade de  $x$  e  $y$  na relação (3.19), é tal que  $|y| \leq \pi/2$  e  $|x| \leq \pi/2$  respectivamente para os sistemas (+) e (-). Assim,

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos (2k-1)x \cos (2k-1)y}{(2k-1)^2 - \alpha^2} \\ & = -\frac{\pi}{4} \times \begin{cases} \frac{\text{sen } \alpha [x-(2m+1/2)\pi] \cos \alpha y}{\alpha \cos \alpha \pi / 2}, |y| \leq \frac{\pi}{2}, 2m\pi + |y| \leq x \leq (2m+1)\pi - |y|. \\ \frac{\text{sen } \alpha [y-(2m+1/2)\pi] \cos \alpha x}{\alpha \cos \alpha \pi / 2}, |x| \leq \frac{\pi}{2}, 2m\pi + |x| \leq y \leq (2m+1)\pi - |x|. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.23)$$

### 3.7 EXPANSÃO ASSIMÉTRICA

Em relação aos estados ímpares, precisamos lidar com a série

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\text{sen } (2k)x \text{ sen } (2k)y}{(2k)^2 - \alpha^2} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos (2k)(x-y) - \cos (2k)(x+y)}{(2k)^2 - \alpha^2}. \quad (3.24)$$

Novamente existe uma permutação das variáveis  $x$  e  $y$  que deve ser satisfeita, por isso (3.24) é

determinada em duas partes. Usando a relação (2.29),

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(2k)x \text{ sen}(2k)y}{(2k)^2 - \alpha^2} \\ &= -\frac{\pi}{4} \times \begin{cases} \frac{\text{sen } \alpha[x-(2m+1/2)\pi] \text{ sen } \alpha y}{\alpha \text{ sen } \alpha\pi/2}, |y| \leq \frac{\pi}{2}, 2m\pi + |y| \leq x \leq (2m+1)\pi - |y|. \\ \frac{\text{sen } \alpha[y-(2m+1/2)\pi] \text{ sen } \alpha x}{\alpha \cos \alpha\pi/2}, |x| \leq \frac{\pi}{2}, 2m\pi + |x| \leq y \leq (2m+1)\pi - |x|. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.25)$$

### 3.8 TRANSCRIÇÕES E EXTENSÃO DO DOMÍNIO

Escolhendo  $m = 0$ , realizando as transcrições  $k \rightarrow n$ ,  $x \rightarrow \pi x/L$ ,  $y \rightarrow \pi x_0/L$ ,  $\alpha \rightarrow \zeta$  e a extensão par do domínio de (3.23), temos que

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(2n-1)\pi x/L \cos(2n-1)\pi x_0/L}{(2n-1)^2 - \zeta^2} = -\frac{\pi}{4} \times \begin{cases} \frac{\text{sen } \zeta\pi(|x|-L/2)/L \cos \zeta\pi x_0/L}{\zeta \cos \zeta\pi/2}, |x| \geq x_0 \\ \frac{\text{sen } \zeta\pi(x_0-L/2)/L \cos \zeta\pi x/L}{\zeta \cos \zeta\pi/2}, |x| \leq x_0 \end{cases} \quad (3.26)$$

Fazendo as mesmas transcrições para (3.25), mas desta vez fazendo uma extensão assimétrica do domínio da relação em questão, ficamos com

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(2n)\pi x/L \text{ sen}(2n)\pi x_0/L}{(2n)^2 - \zeta^2} = -\frac{\pi}{4} \times \begin{cases} \mathcal{S}(x) \frac{\text{sen } \zeta\pi(|x|-L/2)/L \text{ sen } \zeta\pi x_0/L}{\zeta \text{ sen } \zeta\pi/2}, |x| \geq x_0 \\ \frac{\text{sen } \zeta\pi(x_0-L/2)/L \text{ sen } \zeta\pi x/L}{\zeta \text{ sen } \zeta\pi/2}, |x| \leq x_0 \end{cases}. \quad (3.27)$$

Dessa forma, podemos encontrar uma forma fechada para (3.16) e (3.17),

$$\psi_{\zeta}^{(+)}(x) = -\frac{g\psi_{\zeta}^{(+)}(x_0)}{\zeta \cos \zeta\pi/2} \times \begin{cases} \text{sen} \frac{\zeta\pi(x_0-L/2)}{L} \cos \frac{\zeta\pi x}{L}, |x| \leq x_0 \\ \text{sen} \frac{\zeta\pi(|x|-L/2)}{L} \cos \frac{\zeta\pi x_0}{L}, |x| \geq x_0 \end{cases}, \quad x \in [-L/2, +L/2]. \quad (3.28)$$

$$\psi_{\zeta}^{(-)}(x) = -\frac{g\psi_{\zeta}^{(-)}(x_0)}{\zeta \text{ sen } \zeta\pi/2} \times \begin{cases} \text{sen} \frac{\zeta\pi(x_0-L/2)}{L} \text{ sen} \frac{\zeta\pi x}{L}, |x| \leq x_0 \\ \mathcal{S}(x) \text{ sen} \frac{\zeta\pi(|x|-L/2)}{L} \text{ sen} \frac{\zeta\pi x_0}{L}, |x| \geq x_0 \end{cases}, \quad x \in [-L/2, +L/2]. \quad (3.29)$$

Destarte, os estados quânticos ficam escritos em termos de  $\psi_{\zeta}^{(+)}(x_0)$  e  $\psi_{\zeta}^{(-)}(x_0)$ . Para encontrar o módulo desses respectivos valores, impomos a condição normalização,

$$|\psi_{\zeta}^{(+)}(x_0)| = \left| \frac{\zeta \cos \zeta\pi/2}{g\sqrt{N}} \right|, \quad |\psi_{\zeta}^{(-)}(x_0)| = \left| \frac{\zeta \text{ sen } \zeta\pi/2}{g\sqrt{M}} \right|, \quad (3.30)$$

com

$$N \equiv \frac{L}{4\zeta\pi} \left[ 2\zeta\pi \cos^2 \frac{\zeta\pi x_0}{L} - \text{sen } \zeta\pi + \text{sen} \frac{2\zeta\pi x_0}{L} + \text{sen} \frac{\zeta\pi(2x_0 - L)}{L} \right] \quad (3.31)$$

$$- \frac{x_0}{2} \left[ \cos \frac{2\zeta\pi x_0}{L} + \cos \frac{\zeta\pi(2x_0 - L)}{L} \right], \quad (3.32)$$

$$M \equiv \frac{L}{4\zeta\pi} \left[ 2\zeta\pi \text{sen}^2 \frac{\zeta\pi x_0}{L} - \text{sen} \frac{2\zeta\pi x_0}{L} + \text{sen } \zeta\pi + \text{sen} \frac{\zeta\pi(2x_0 - L)}{L} \right] \quad (3.33)$$

$$- \frac{x_0}{2} \left[ \cos \frac{2\zeta\pi x_0}{L} - \cos \frac{\zeta\pi(2x_0 - L)}{L} \right]. \quad (3.34)$$

### 3.9 CONDIÇÃO DE QUANTIZAÇÃO ASSOCIADA ÀS AUTOFUNÇÕES

Tomando  $x = x_0$  em (3.16) e (3.17), temos respectivamente

$$1 = \frac{2gL}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\phi_{2n-1}^2(x_0)}{(2n-1)^2 - \zeta^2}, \quad 1 = \frac{2gL}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\phi_{2n}^2(x_0)}{(2n)^2 - \zeta^2}. \quad (3.35)$$

A única variável em (3.35) é o número quântico  $\zeta$ . De modo geral, para encontrar uma forma fechada para a condição de quantização precisamos lidar com os somatórios

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos^2(2k-1)x}{(2k-1)^2 - \alpha^2} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 + \cos 2(2k-1)x}{(2k-1)^2 - \alpha^2}, \quad (3.36)$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\text{sen}^2(2k)x}{(2k)^2 - \alpha^2} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 - \cos 2(2k)x}{(2k)^2 - \alpha^2}, \quad (3.37)$$

com  $\alpha$  sendo um número não inteiro.

### 3.10 QUANTIZAÇÃO DOS ESTADOS PARES

Usando a identidade (A.3) e a relação (2.28) para a série (3.36),

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos^2(2k-1)x}{(2k-1)^2 - \alpha^2} = \frac{\pi}{8\alpha} \tan \frac{\pi\alpha}{2} \left[ 1 - \text{csc} \frac{\pi\alpha}{2} \text{sen } 2\alpha(x - \pi/4) \right], \quad 0 \leq x \leq \pi. \quad (3.38)$$

Fazendo as transcrições  $k \rightarrow n$ ,  $x \rightarrow \pi x/L$ ,  $y \rightarrow \pi x_0/L$ ,  $\alpha \rightarrow \zeta$ , encontramos a seguinte condição de quantização para os estados ligados pares:

$$\frac{2\zeta}{g} = \tan \frac{\zeta\pi}{2} \left[ 1 - \text{csc} \frac{\zeta\pi}{2} \text{sen} \frac{2\zeta\pi(x_0 - L/4)}{L} \right]. \quad (3.39)$$

### 3.11 QUANTIZAÇÃO DOS ESTADOS ÍMPARES

Para encontrar a forma fechada da condição de quantização dos estados ímpares, somamos as identidades (A.5) e (A.6), assim temos que

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)^2 - \alpha^2} = \frac{\pi}{4\alpha} \left( \frac{2}{\pi\alpha} - \cotan \pi\alpha - \csc \pi\alpha \right) \quad (3.40)$$

Por conseguinte, podemos encontrar uma forma fechada para (3.37) recorrendo a relação acima e a identidade (2.29),

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sen^2(2k)x}{(2k)^2 - \alpha^2} = \frac{\pi}{8\alpha} \cot \frac{\pi\alpha}{2} \left[ 1 - \sec \frac{\pi\alpha}{2} \cos 2\alpha(x - \pi/4) \right], \quad 0 \leq x \leq \pi. \quad (3.41)$$

Fazendo as mesmas transcrições de anteriormente, temos que a condição de quantização dos estados ímpares é expressa por

$$\frac{2\zeta}{g} = \cotan \frac{\zeta\pi}{2} \left[ \sec \frac{\zeta\pi}{2} \cos \frac{2\zeta\pi(x_0 - L/4)}{L} - 1 \right]. \quad (3.42)$$

### 3.12 ESTADOS COM ENERGIA NEGATIVA

Fazendo uma aproximação de primeira ordem nas condições de quantização dadas em (3.39) e (3.42), vemos que para haver estados com energia negativa, a constante de acoplamento nas respectivas quantizações deve ser tal que

$$g > \frac{2}{\pi} \left( 1 - \frac{2x_0}{L} \right)^{-1}, \quad g > \frac{L}{x_0\pi} \left( 1 - \frac{2x_0}{L} \right)^{-1}, \quad (3.43)$$

expostos na figura 4.10.

Quando  $\zeta$  está associado a um estado de energia negativa, as condições de quantização (3.39) e (3.42) tomam a forma:

$$\frac{2|\zeta|}{g} = \tanh \frac{|\zeta|\pi}{2} \left[ 1 - \operatorname{csch} \frac{|\zeta|\pi}{2} \operatorname{senh} \frac{2|\zeta|\pi(x_0 - L/4)}{L} \right] \quad (3.44)$$

$$\frac{2|\zeta|}{g} = \operatorname{cotanh} \frac{|\zeta|\pi}{2} \left[ 1 - \operatorname{sech} \frac{|\zeta|\pi}{2} \operatorname{cosh} \frac{2|\zeta|\pi(x_0 - L/4)}{L} \right], \quad (3.45)$$

e as autofunções:

$$\psi_{\zeta}^{(+)}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} \times \begin{cases} \operatorname{senh} \frac{|\zeta|\pi(x_0 - L/2)}{L} \operatorname{cosh} \frac{|\zeta|\pi x}{L}, & |x| \leq x_0 \\ \operatorname{senh} \frac{|\zeta|\pi(|x| - L/2)}{L} \operatorname{cosh} \frac{|\zeta|\pi x_0}{L}, & |x| \geq x_0 \end{cases}, \quad x \in [-L/2, +L/2]. \quad (3.46)$$



$$\psi_{\zeta}^{(-)}(x) = \frac{1}{\sqrt{M}} \times \begin{cases} \sinh \frac{|\zeta| \pi (x_0 - L/2)}{L} \sinh \frac{|\zeta| \pi x}{L}, & |x| \leq x_0 \\ \mathcal{S}(x) \sinh \frac{|\zeta| \pi (|x| - L/2)}{L} \sinh \frac{|\zeta| \pi x_0}{L}, & |x| \geq x_0 \end{cases}, \quad x \in [-L/2, +L/2]. \quad (3.47)$$

Na figura 4.8 e 4.9 temos um gráfico dos números quânticos em função do parâmetro  $g$ . Para qualquer valor de  $x_0$ , quando o potencial é muito intenso ( $g \rightarrow \infty$ ), temos uma degenerescência do estado fundamental com o primeiro estado excitado, como no sistema livre.

### 3.13 RETOMANDO OS RESULTADOS DO SISTEMA LIVRE

A veracidade dos resultados obtidos, pode ser assegurada à medida que sejamos capazes de retomar os pares característicos do sistema sem as paredes intransponíveis. Tomando o limite  $L \rightarrow \infty$  nas autofunções, em termos de  $k$ , para o caso de energias negativas,

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \psi_k^{(+)}(x) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{-e^{-|k|(x_0 - L/2)}}{2\sqrt{N}} \times \begin{cases} \cosh |k|x, & |x| \leq x_0 \\ e^{|k|x_0} \cosh |k|x_0 e^{-|k|x}, & |x| \geq x_0 \end{cases} \quad (3.48)$$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \psi_k^{(-)}(x) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{-e^{-|k|(x_0 - L/2)}}{2\sqrt{M}} \times \begin{cases} \mathcal{S}(x) \sinh |k|x, & |x| \leq x_0 \\ e^{|k|x_0} \sinh |k|x_0 e^{-|k|x}, & |x| \geq x_0 \end{cases}, \quad (3.49)$$

vamos recair nas autofunções do delta duplo fora do confinamento, dadas em (3.7) e (3.8), a única diferença é um fator de fase, uma vez que

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{e^{-|k|(x_0 - L/2)}}{2\sqrt{N}} = \frac{A}{i}, \quad \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{e^{-|k|(x_0 - L/2)}}{2\sqrt{M}} = \frac{B}{i}. \quad (3.50)$$

Em relação as condições de quantização, reescrevendo-as em termos de  $k$ , e tomando o mesmo limite, temos que

$$\frac{2k}{\gamma} = \lim_{L \rightarrow \infty} \tanh \frac{kL}{2} \left[ 1 - \operatorname{csch} \frac{kL}{2} \sinh 2k(x_0 - L/4) \right] \Rightarrow \frac{k}{\gamma} = \frac{1 + e^{-2kx_0}}{2} \quad (3.51)$$

$$\frac{2k}{\gamma} = \lim_{L \rightarrow \infty} \operatorname{cotanh} \frac{kL}{2} \left[ \operatorname{sech} \frac{kL}{2} \cosh 2k(x_0 - L/4) - 1 \right] \Rightarrow \frac{k}{\gamma} = \frac{1 - e^{-2kx_0}}{2}, \quad (3.52)$$

invertendo as equações acima, subtraindo uma unidade de ambos os lados e multiplicando o numerador e o denominador por um fator  $e^{kx_0}$  dos membros direitos das relações (multiplicando pela unidade), finalmente recaímos nas condições de quantização do delta duplo livre do confinamento,

$$\frac{\gamma}{k} - 1 = \tanh kx_0, \quad \frac{\gamma}{k} - 1 = \operatorname{cotanh} kx_0. \quad (3.53)$$

### 3.14 DEGENERESCÊNCIA DO ESPECTRO DE ENERGIA

Na figura 4.11 expomos o efeito da constante de acoplamento no estado fundamental e no primeiro estado excitado para um valor de  $x_0$  específico, a saber,  $x_0 = L/6$ . Notamos que conforme a constante de acoplamento intensifica, a descontinuidade das autofunções intensifica idem, ao cabo que no limite de forte acoplamento, as autofunções em questão tendem a ter a forma de uma distribuição  $\delta$ . Essa mesma conclusão já foi feita para o sistema livre das paredes intransponíveis, quando avaliamos a incerteza na medida da posição.

Quando  $g \rightarrow -\infty$ , o primeiro membro das condições de quantização se anulam, logo podemos ter uma ideia geral das multiplicidades possíveis do sistema confinado, expondo o comportamento dos zeros ( $\zeta_0$ ) do segundo membro de ambas condições de quantização (3.39) e (3.42), como na figura 4.12. Conforme a figura em questão podemos encontrar até tripletos dependendo da posição das funções  $\delta$  dentro do poço.

## 4 TRANSGRESSÃO DO TEOREMA DA NÃO DEGENERESCÊNCIA

### 4.1 TEOREMA DA NÃO DEGENERESCÊNCIA

Há um teorema que diz respeito a não degenerescência de estados ligados em uma dimensão, mas a transgressão desse teorema ocupa as páginas de alguns trabalhos na literatura (BHATTACHARYYA, 1996; MATAMALA; SALAS; CARINENA, 2009; KAR; PARWANI, 2007; VICENZO, 2008). A prova usual do teorema da não degenerescência recorre à nulidade do wronskiano das soluções,

$$W(\psi_1, \psi_2) = \psi_1 \frac{d\psi_2}{dx} - \psi_2 \frac{d\psi_1}{dx} \quad (4.1)$$

que no caso da equação de Schrödinger independente do tempo, tendo em vista que a equação diferencial não possui termo de primeira derivada ( $P = 0$ ), conforme (II.4), o wronskiano é uma constante. Dado o comportamento assintótico dos estados ligados dado em (IV.14), o teorema de Abel (II.5) nos garante que o wronskiano é nulo para toda reta real,

$$\psi_1 \frac{d\psi_2}{dx} - \psi_2 \frac{d\psi_1}{dx} = 0. \quad (4.2)$$

A relação (4.2) é exatamente o enunciado do teorema da não degenerescência para estados ligados em uma dimensão, a partir dele somos tentados a concluir que a derivada logarítmica das autofunções são equivalentes, por conseguinte, uma integral indefinida nos revelaria que as funções são proporcionais, em outras palavras,

$$\frac{1}{\psi_1} \frac{d\psi_1}{dx} = \frac{1}{\psi_2} \frac{d\psi_2}{dx} \Rightarrow \psi_1 = C\psi_2. \quad (4.3)$$

Se o wronskiano desaparecer em valores isolados do argumento, isso não prova necessariamente a dependência linear (a menos que o conjunto de funções tenha só duas funções.). Contudo, se o wronskiano for zero sobre toda a faixa da variável, as funções são linearmente dependentes sobre essa faixa. (ARFKEN; WEBER, 1988, p. 438)

Em outras palavras, uma solução é múltipla da outra, mas como a equação de Schrödinger está sujeita à condição de normalização (IV.15), podemos dizer que a constante  $C$  é um fator de fase, que não é de interesse pelo menos na mecânica quântica não relativística do ponto de vista de Schrödinger. Conquanto, a premissa (4.3) pode não ser verdadeira nos pontos em que as funções  $\psi_1$  e  $\psi_2$  possuem zeros.

### 4.2 A TRANSGRESSÃO

Para entender a degenerescência no sistema unidimensional, nos atemos à interpretação de Copenhague da mecânica quântica (GRIFFITHS, 2011b), a partícula sujeita ao delta simples no limite de

forte acoplamento tem dois graus de liberdade, no sentido de que *a priori* a partícula pode estar do lado direito ou esquerdo da origem, bem como no poço duplo de potencial infinito, onde inicialmente a partícula está em ambos os poços, ao cabo que a solução geral é a superposição dos estados de cada um dos poços isoladamente (LEVY-LEBLOND, 1990).

Tomando a série de Frobenius da autofunção e avaliando o valor esperado da energia cinética próximo da origem,

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n x^{s+n}, \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx \psi^* \psi'' \propto \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx s(s-1)x^{2s-2}, \quad (4.4)$$

vemos que o integrando só é finito se  $s = 0$ , ou  $s > 1/2$ . Já o valor esperado da energia potencial próximo da origem, assumindo que  $V(x) \propto 1/x^\mu$ ,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx \psi^* V(x) \psi \propto \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} dx x^{2s-\mu}, \quad (4.5)$$

só é finito quando  $s = 0$  se  $\mu < 1$ , porém, se  $s = 1/2$ , é necessário que  $\mu < 2$ .

Então, acontece que a transgressão do teorema da não degenerescência, ocorre quando a hermiticidade do operador hamiltoniano na origem é comprometida e o teorema de Fuchs falha para a equação de Schrödinger:

Se a origem for um ponto regular singular, então qualquer solução da equação diferencial é ou (a) analítica na origem, ou (b) possui um pólo ou ponto de ramificação do tipo potência ou logaritmo. (Em outras palavras, pode ser escrita como uma série de Frobenius generalizada). (BUTKOV, 1988, p. 148)

Em suma, o operador energia potencial só é hermitiano na origem, se a interação que estamos lidando não for mais intensa que uma singularidade essencial ( $\mu \geq 2$ ), caso contrário, as funções de onda são obrigadas a se anularem nos pontos de singularidade, pois a única solução para a equação de Schrödinger passa a ser a solução trivial nesses pontos.

### 4.3 CENÁRIOS DE TRANSGRESSÃO DO TEOREMA

Como no caso de potenciais simétricos, podemos buscar soluções via expansão da solução do semieixo da equação de Schrödinger, no limite de forte acoplamento, ambas expansões são aceitáveis para um mesmo autovalor de energia, pois tanto a autofunção simétrica quanto a assimétrica são obrigadas a zerar na origem. Com essa premissa, generalizamos os cenários capazes de violarem o teorema da não degenerescência em duas classes:

- I) As autofunções tem zeros em pontos isolados do sistema;
- II) As autofunções evanescem em regiões do sistema.

Um exemplo da primeira classe são as autofunções do delta simples que nos deparamos ao intensificar a interação. No regime de forte acoplamento repulsivo ( $g \rightarrow -\infty$ ), a relação entre as

autofunções pares e ímpares é algo do tipo:

$$\psi_1(x) = [C_{>} \theta(x) + C_{<} \theta(-x)]\psi_2(x) \quad (4.6)$$

$$\Rightarrow \frac{\psi_1'}{\psi_1} = \frac{\psi_2'}{\psi_2} + \frac{(C_{>} - C_{<})\delta(x)}{C_{>} \theta(x) + C_{<} \theta(-x)}, \quad (4.7)$$

ao passo que se integramos no semieixo positivo excluindo a origem, vemos que a dependência linear no semieixo negativo é diferente,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{-\epsilon} dx \left( \frac{\psi_1'}{\psi_1} - \frac{\psi_2'}{\psi_2} \right) = 0 \Rightarrow \ln \left( \frac{\psi_1}{\psi_2} \right) = C_{<} \therefore \psi_1 = c_{<} \psi_2, \quad (4.8)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{+\epsilon}^{\infty} dx \left( \frac{\psi_1'}{\psi_1} - \frac{\psi_2'}{\psi_2} \right) = 0 \Rightarrow \ln \left( \frac{\psi_2}{\psi_1} \right) = C_{>} \therefore \psi_1 = c_{>} \psi_2, \quad (4.9)$$

uma vez que não podemos descartar a possibilidade de  $c_{<} \neq c_{>}$ .

Já a segunda classe é comum em potenciais com regiões de singularidade, por exemplo o poço duplo de potencial infinito (LEVY-LEBLOND, 1990). Assumindo que existe um intervalo  $[x_1, x_2]$  entre os poços, a relação entre as duas soluções da equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$\psi_1(x) = [C_{<} \theta(x_1 - x) + C_{>} \theta(x - x_2)]\psi_2(x). \quad (4.10)$$

Dessa forma, a derivada logarítmica das funções  $\psi_1$  e  $\psi_2$ , ficam expressas na forma

$$\frac{\psi_2'}{\psi_2} = \frac{\psi_1'}{\psi_1} + \frac{C_{>} \delta(x - x_2) - C_{<} \delta(x_1 - x)}{C_{<} \theta(x_1 - x) + C_{>} \theta(x - x_2)}. \quad (4.11)$$

Para essa classe de autofunções, a linearidade das soluções é verdade apenas se descartamos o intervalo  $x \geq x_1$  ou  $x \leq x_2$ , em outras palavras, a linearidade só é verdade caso o caminho de integração não passe pelos pontos  $x = x_1$  ou  $x = x_2$ .

#### 4.4 ABORDAGEM ALTERNATIVA

Há uma abordagem alternativa para exibir a violação do teorema da não degenerescência que não depende do bom comportamento ao longo do caminho de integração da derivada logarítmica. Escrevendo o wronskiano na forma

$$W_{ij} = \psi_i^2 \frac{d}{dx} \left( \frac{\psi_j}{\psi_i} \right), \quad (4.12)$$

sem dúvida os zeros de  $\psi_i$  merecem uma atenção especial. Não é difícil concluir que se  $\psi_i(x_0) \neq 0$  e  $W_{ij}(x_0) = 0$ ,

$$\frac{d}{dx} \left[ \frac{\psi_j(x_0)}{\psi_i(x_0)} \right] = 0 \Rightarrow \psi_i^{(n)}(x_0) = \mathcal{C} \psi_j^{(n)}(x_0) \quad (4.13)$$

$$\therefore \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\psi_i^{(n)}(x_0)}{n!} (x - x_0)^2 = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\psi_j^{(n)}(x_0)}{n!} (x - x_0)^2, \quad (4.14)$$

em outras palavras, a função  $\psi_i$  é infinitamente diferenciável em  $x_0$  e  $\psi_j \propto \psi_i$ , haja vista que todos os termos da série de Taylor expandida em torno de  $x_0$  de  $\psi_i$  são proporcionais aos termos da série de Taylor de  $\psi_j$ .

#### 4.5 A INVALIDIDADE DO TEOREMA DA NÃO DEGENERESCÊNCIA

A questão que se coloca é que se  $\psi_i(x) = C\psi_j(x) \Rightarrow W_{ij}(x) = 0$ , mas a conclusão inversa não é necessariamente verdade, isto é, o fato de  $W_{ij}(x) = 0$  não implica que as funções são linearmente dependentes. Supondo que as autofunções estão relacionadas por (4.10) e  $\psi(x_1) = 0$ ,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \psi_1(x) \Big|_{x_1 - \epsilon} = 0, \quad \epsilon > 0 \Rightarrow \psi_2(x) = C_{<} \psi_1(x), \quad x < x_1, \quad (4.15)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \psi_1(x) \Big|_{x_2 + \epsilon} = 0, \quad \epsilon > 0 \Rightarrow \psi_2(x) = C_{>} \psi_1(x), \quad x > x_2 \quad (4.16)$$

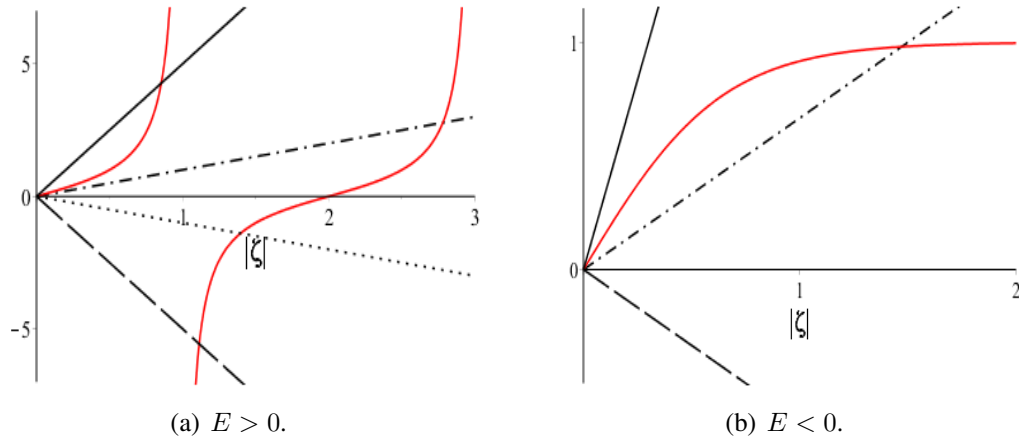
a continuidade das autofunções em  $x_1$  e  $x_2$  não fornece uma conexão entre  $C_{<}$  e  $C_{>}$ . Por outro lado, se as funções  $\psi_i$  e  $\psi_j$  têm uma relação do tipo (4.7), a continuidade na origem dos estados estacionários,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \psi_1(x) \Big|_{-\epsilon}^{+\epsilon} = 0 \Rightarrow (C_{>} - C_{<})\psi_2(0) = 0, \quad (4.17)$$

revela que se  $\psi_2(0) = 0$  existe a possibilidade de  $C_{>} \neq C_{<}$ , logo,  $\psi_2$  não é linearmente dependente de  $\psi_1$  para todo eixo  $x$ .

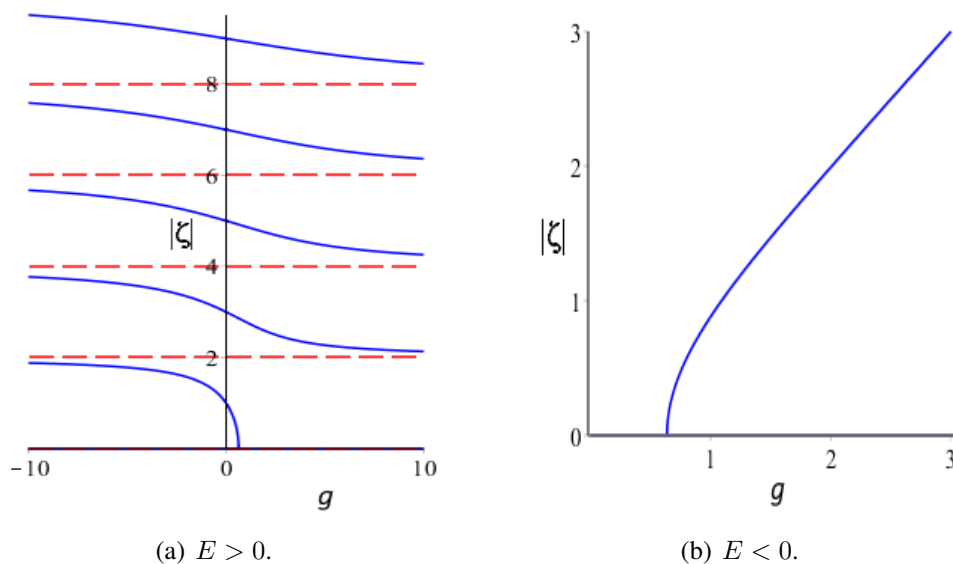
## 5 FIGURAS

Figura 5.1 – Solução gráfica da condição de quantização para a partícula sujeita ao delta simples.



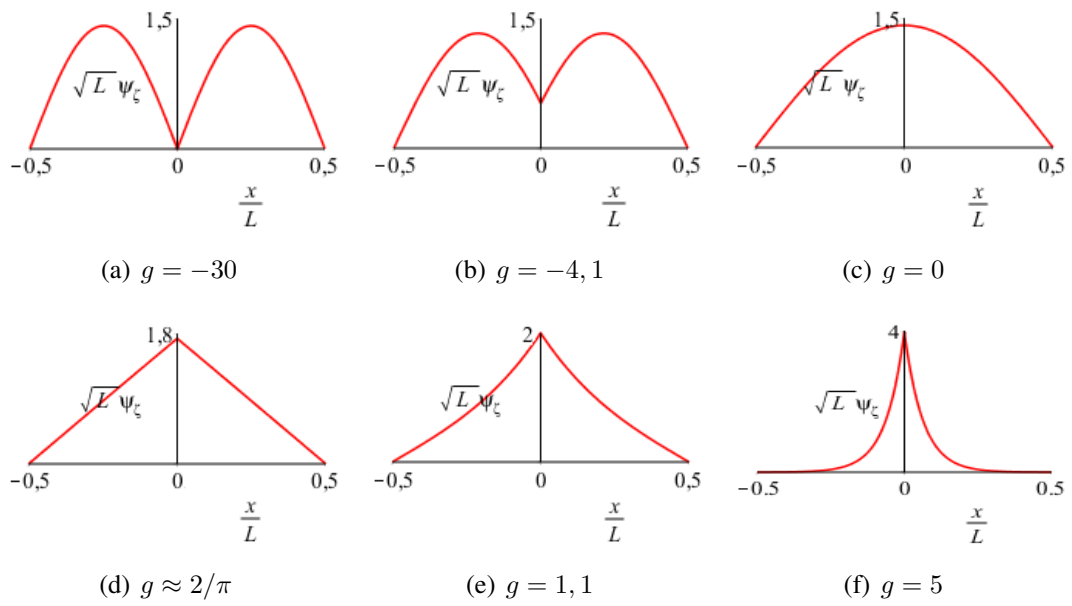
Fonte: Produção do próprio autor. As linhas tracejadas e pontilhadas, representam o membro esquerdo da condição de quantização para valores negativos de  $g$ , as outras duas linhas acima do eixo horizontal, representam o membro direito da condição de quantização para valores positivos de  $g$ .

Figura 5.2 – Comportamento dos números quânticos associados à partícula confinada sujeita ao delta simples.



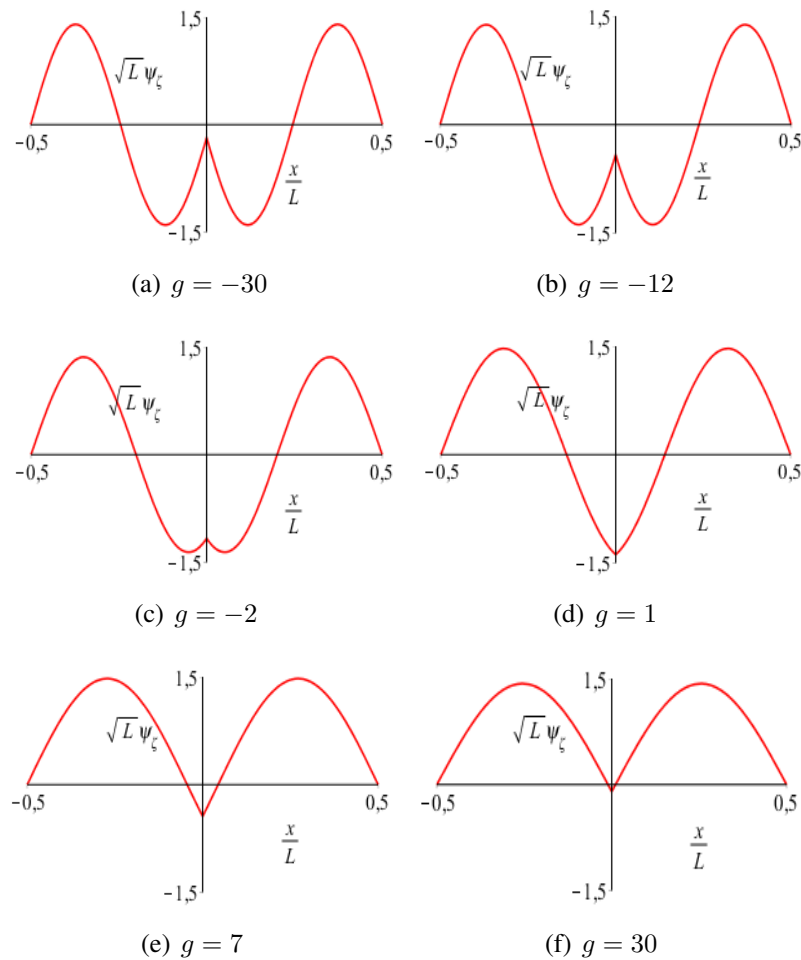
Fonte: Produção do próprio autor. A linha sólida está associada aos estados pares.

Figura 5.3 – Efeito da constante de acoplamento no estado fundamental do poço de potencial infinito.



Fonte: Produção do próprio autor.

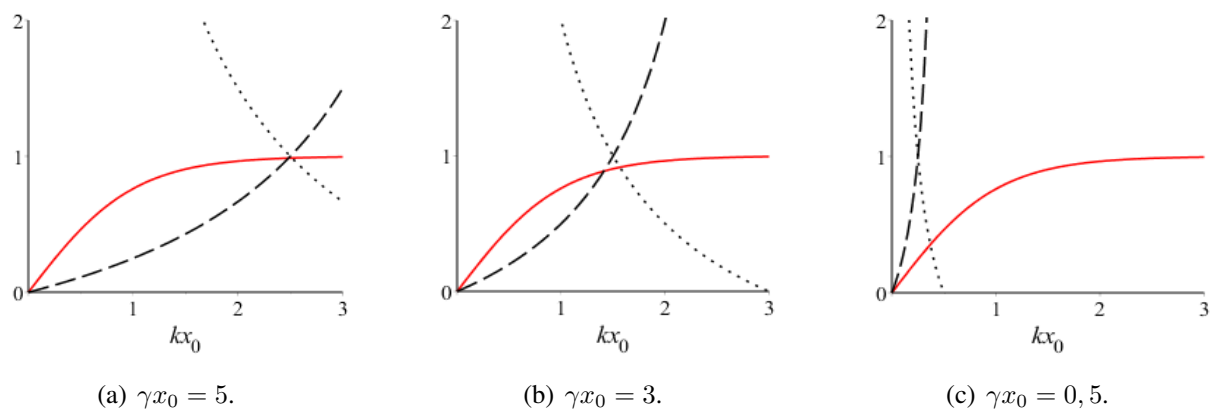
Figura 5.4 – Efeito da constante de acoplamento no segundo estado excitado do poço.



Fonte: Produção do próprio autor.

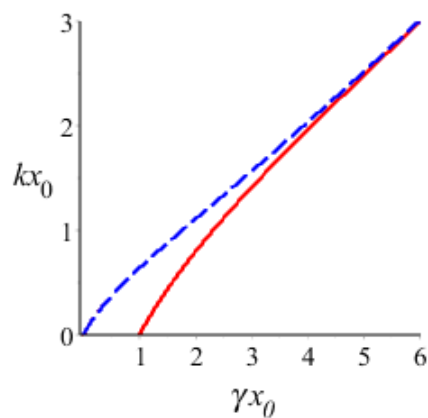


Figura 5.5 – Solução gráfica da condição de quantização para a partícula sujeita ao delta duplo.



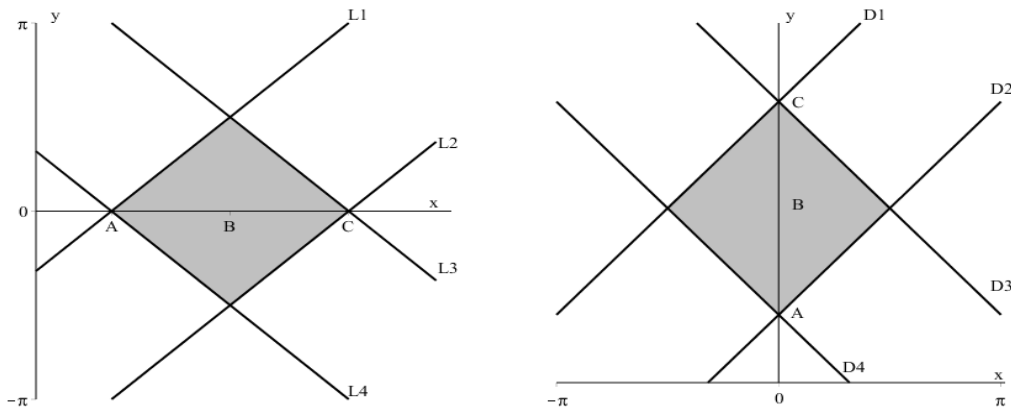
Fonte: Produção do próprio autor. A linha sólida representa o primeiro membro das condições de quantização, já a pontilhada e a tracejada o segundo membro da quantização do estado par e ímpar respectivamente.

Figura 5.6 – Comportamento dos números quânticos em função da constante de acoplamento para a partícula sujeita ao delta duplo.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 5.7 – Solução gráfica das inequações (3.21) e (3.22).

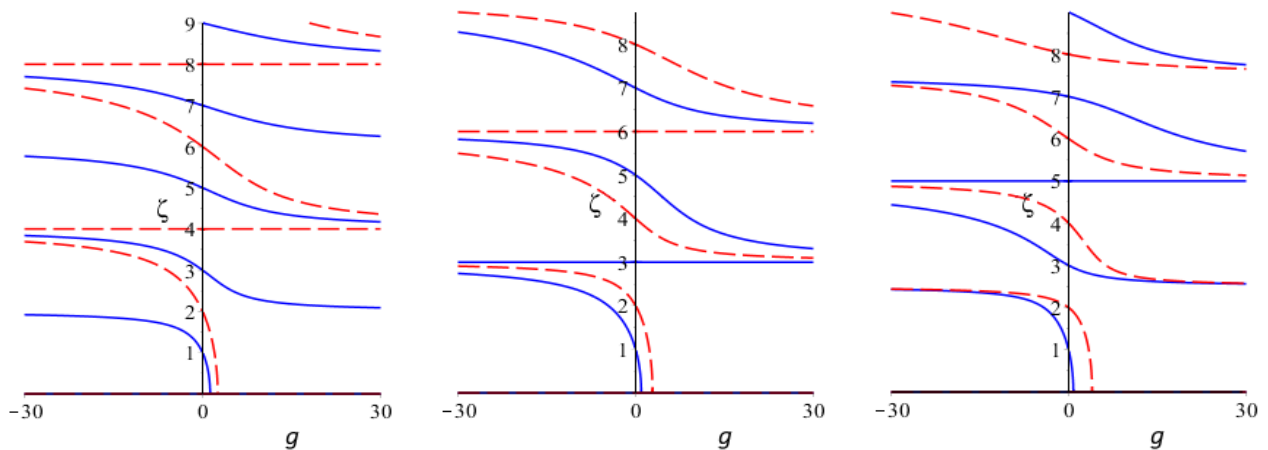


(a) A região hachurada representa os valores possíveis para  $x$  e  $y$ . L1, L2, L3 e L4 representam as funções:  $-2m\pi + x$ ;  $-(2m+1)\pi + x$ ;  $(2m+1)\pi - x$  e  $2m\pi - x$ . Nesta figura A, B e C têm a abscissa:  $2m\pi$ ;  $(2m+1/2)\pi$  e  $(2m+1)\pi$  respectivamente.

(b) A região hachurada representa os valores possíveis para  $x$  e  $y$ . D1, D2, D3 e D4 representam as funções:  $-(2m+1)\pi + x$ ;  $-2m\pi + x$ ;  $(2m+1)\pi - x$  e  $2m\pi - x$ . Nesta figura A, B e C têm a ordenada:  $2m\pi$ ;  $(2m+1/2)\pi$  e  $(2m+1)\pi$  respectivamente.

Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 5.8 – Comportamento dos números quânticos associados a estados de energia positiva para a partícula confinada sujeita ao delta duplo.



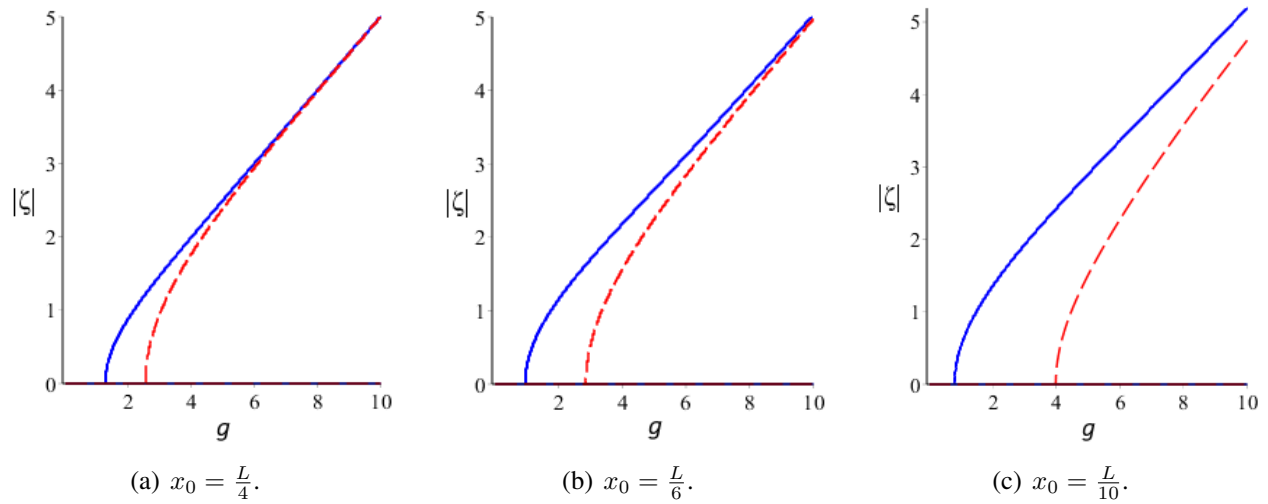
(a)  $x_0 = \frac{L}{4}$ . Quando  $g \rightarrow -\infty$ , a cada singlete há um tripleto na sequência.

(b)  $x_0 = \frac{L}{6}$ . Quando  $g \rightarrow -\infty$  o espectro é composto por tripletos.

(c)  $x_0 = \frac{L}{10}$ . Quando a interação é muito intensa, há uma alternância entre dupletos e tripletos.

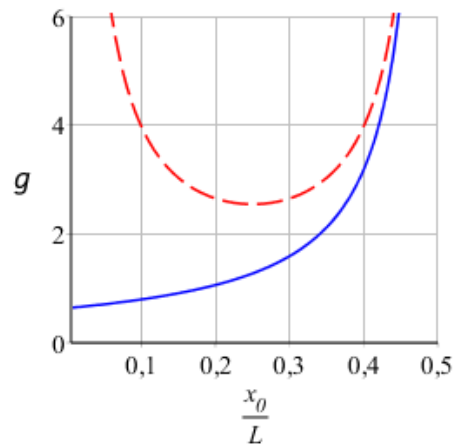
Fonte: Produção do próprio autor. A linha sólida está associada aos estados pares e a tracejada aos ímpares.

Figura 5.9 – Comportamento dos números quânticos associados a estados de energia negativa para a partícula confinada sujeita ao delta duplo.



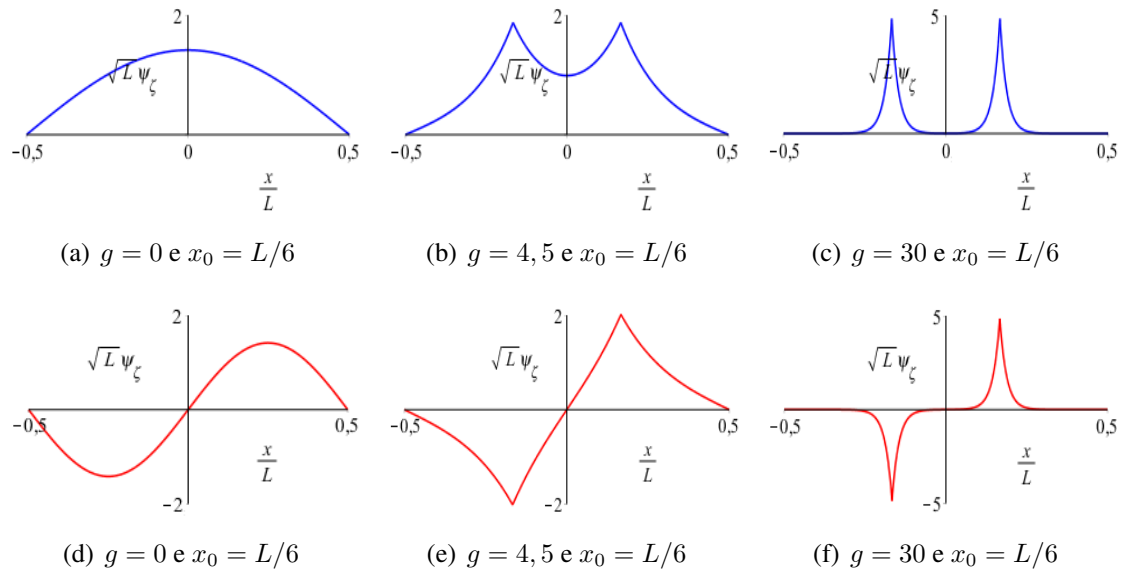
Fonte: Produção do próprio autor. A linha sólida está associada aos estados pares e a tracejada aos ímpares.

Figura 5.10 – Valores críticos da constante de acoplamento para haver estados com  $E < 0$  para partícula confinada sujeita ao delta duplo.



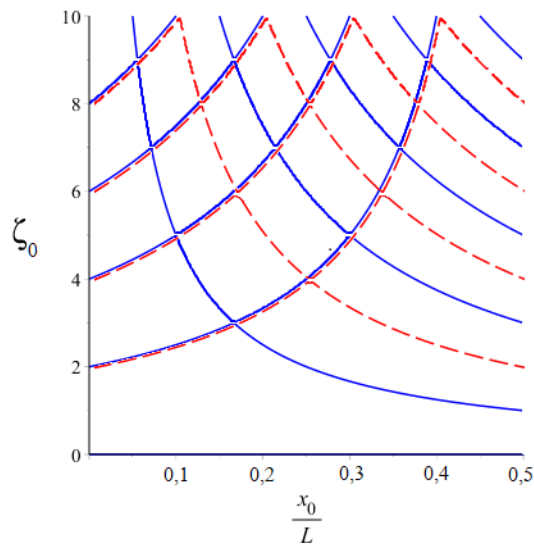
Fonte: Produção do próprio autor. A linha sólida representa os estados pares e a tracejada os ímpares.

Figura 5.11 – Efeito da constante de acoplamento no estado fundamental e no 1º estado excitado para a partícula confinada sujeita ao delta duplo.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 5.12 – Comportamento dos números quânticos associados a estados de energia positiva no limite de forte acoplamento para a partícula confinada sujeita ao delta duplo.



Fonte: Produção do próprio autor. A linha sólida representa os estados pares e a tracejada os estados ímpares.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No capítulo 2, tratamos de encontrar os estados quânticos de uma partícula sujeita aos potenciais que chamamos de delta simples e o delta duplo. Esses potenciais ganharam nossa atenção por serem utilizados para modelar alguns fenômenos na escala mesoscópica, por exemplo, o delta simples pode ser utilizado para prever a energia de ionização de átomos monoelétrônicos e o delta duplo para prever a estabilidade das moléculas diatômicas, bem como o desdobramento do nível de energia do estado fundamental durante a formação da molécula propriamente dita.

Com o delta simples, obtemos um estado ligado, já com o delta duplo, dois estados ligados, por indução podemos concluir que para cada distribuição  $\delta$  que acrescentamos no potencial, iremos encontrar um estado ligado a mais. Ao impor o confinamento em cada um dos sistemas, emulado por condições homogêneas de Dirichlet nos extremos do confinamento, vimos que o espectro e as autofunções da equação de Schrödinger são drasticamente afetados, principalmente o espectro associado à energia positiva, tendo em vista que o mesmo passa de um *continuum* para um espectro discreto. Com o propósito de dar validade aos resultados obtidos para os sistemas confinados, tomando o limite apropriado retomamos os resultados dos respectivos sistemas fora do poço de potencial infinito.

Uma das intenções deste trabalho foi expor o método de expansão em funções características para resolução dos sistemas confinados e como esses potenciais fornecem soluções exatas da equação de Schrödinger, fomos capazes de encontrar formas fechadas para as séries descritas pela projeção das soluções da equação em questão na base utilizada.

Nesse trabalho, utilizamos como base para a expansão os estados estacionários do poço de potencial infinito em que o delta simples e o delta duplo foram imersos. Isso nos permitiu obter 6 (seis) novas formas fechadas para séries trigonométricas, e 1 (uma) forma fechada para uma série logarítmica, formas estas que poderiam ser introduzidas na literatura. Mais especificamente, essas formas fechadas são dadas nas relações (2.28), (2.29), (3.23), (3.25), (3.38), (3.40) e (3.41).

Conforme os gráficos do espectro da hamiltoniana de cada sistema, há um comportamento peculiar nos limites de forte acoplamento, a saber, a transgressão do teorema da não degenerescência para estados ligados em uma dimensão. Tentando entender essa transgressão, no capítulo 3 mostramos duas formas de que a nulidade do wronskiano não é garantia de dependência linear, além disso justificamos a degenerescência e a invalidade do teorema de duas formas distintas. Em poucas palavras, a validade do teorema da não degenerescência, merece uma atenção especial para potenciais com singularidades essenciais.

Para futuras investigações, sugerimos incrementar mais interações dentro do poço e buscar uma generalização da solução para um número arbitrário de interações confinadas. Além disso, seria interessante procurar por outros problemas de solução exata e aplicar o método de expansão em funções características, para então obter outras novas formas fechadas para as séries descritas pelas expansões.

## REFERÊNCIAS

- ARFKEN, G. B.; WEBER, H. . J. **Física matemática, métodos matemáticos para engenharia e física**. Rio de Janeiro, Brasil: Editora Campus p. 438-439, 469-476 e 484, 1988.
- BERA, K. B. N.; BHATTACHARJEE, J. K. Perturbative and non-perturbative studies with the delta function potential. **American Journal of Physics**, v. 76, n. 3, p. 250–257, 2008.
- BHATTACHARYYA, K. Degeneracy in one dimension. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 59, p. 219–226, 1996.
- BREIT, G. A soluble semiclassical particle transfer problem. **Annals of Physics**, v. 34, p. 377–399, 1965.
- BUTKOV, E. **Física Matemática**. Rio de Janeiro, Brasil: Editora Guanabara, p. 125-127, 148, 156-159, 224-231, 341-345, 467-470 e 494-499, 1988.
- CASTRO, A. S. Estados ligados em um potencial delta duplo via transformadas seno e cosseno de fourier. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, n. 2, p. 2307, 2014.
- CASTRO, A. S.; PIMENTEL, D. R. M. Uma breve discussão sobre os possíveis estados ligados para uma classe de potenciais singulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, n. 1, p. 1307, 2014.
- CASTRO, A. S.; VIEIRA, D. W. Quantum estates of a particle in a box via unilateral fourier transform. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 42, n. 2, p. 145, 2020.
- COHEN-TANNOUJDI, C.; DIU, B.; LALÔE, F. **Quantum Mechanics**. v. 1, Paris: Hermann, p. 27, 1977.
- DE BROGLIE, L. Recherches sur la théorie des quanta. **Ann. Physique**, v. 3, n. 22, 1925.
- DOLMATOV, V. K. et al. Structure and photoionization of confined atoms. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 70, p. 499–513, 2004.
- EINSTEIN, A. Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light, translation into english. **American Journal of Physics**, v. 17, n. 132, 1905.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**. 23ª tiragem, Rio de Janeiro, Brasil: Editora Campus, p. 532, 1979.
- FROST, A. A. Delta-function model. i. electronic energies of hydrogen-like atoms and diatomic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 25, n. 6, p. 1150–1154, 1956.
- GASIOROWICZ, S. **Quantum Physics**. New York: Wilder, p. 93-101, 1974.
- GRADSTHEYN, I.; RYZHIK, I. **Table of Integral, Series and Products**. 7ª ed., New York: Academic Press, 2007.
- GRIFFITHS, D. J. **Eletrodinâmica**. 3ª ed., São Paulo, Brasil: Pearson Education Brazil, p. 239, 2011.
- GRIFFITHS, D. J. **Mecânica Quântica**. São Paulo: Pearson Education Brazil, p. 9, 52-60, 67, 149-150 e 164-168, 2011.

- JACKSON, J. D. Examples of the zeroth theorem of the history of science. **American Journal of Physics**, LBNL-63374, n. 76, p. 704–719, 2008.
- KAR, S.; PARWANI, R. R. Can degenerate bound states occur in one dimensional quantum mechanics? **Europhysics Letters Association**, v. 80, n. 3, 2007.
- LAPIDUS, I. R. One-dimensional model of a diatomic ion. **American Journal of Physics**, v. 38, n. 7, p. 905–908, 1970.
- LAPIDUS, I. R. Interaction of a charge and an electric dipole in one dimension. **American Journal of Physics**, v. 48, n. 1, p. 51–53, 1980.
- LEMOS, N. A. Três mitos sobre a "função" delta de Dirac. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 32, n. 4, p. 4701, 2010.
- LEMOS, N. A. **Mecânica Analítica**. 2ª edição, São Paulo.: Editora Livraria da Física, p. 50-52, 216 e 231, 258, 2013.
- LEVY-LEBLOND, J.-M. **Rudiments of quantum mechanics**. New York, USA: North Holland, p. 355-359, 1990.
- LOUNDON, R. One-dimension hydrogen atom. : **American Journal of Physics**, v. 27, n. 649, p. 610–624, 1959.
- MATAMALA, A. R.; SALAS, C. A.; CARINENA, J. F. Degeneracy in one-dimensional quantum mechanics: A case study. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 110, p. 1317–1321, 2009.
- NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica - Fluidos , oscilações e ondas, calor**. 5ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, p. 127, 2014.
- NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica - ótica, relatividade e física quântica**. 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, p. 203-228 e 237, 2014.
- PEDRAM, P.; VAHABI, M. Exact solution of a particle in a box with a delta function potential: The factorization method. **American Journal of Physics**, v. 78, n. 8, p. 839–841, 2010.
- ROBINETT, R. W. **Quantum Mechanics 2nd. ed.** Oxford: Oxford University Press, p. 212-221, 2006.
- SCHRÖDINGER, E. An ondulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Physics Review**, v. 28, n. 6, 1926.
- TAMVAKIS, K. **Problems Solutions in Quantum Mechanics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. **Física Moderna**. Rio de Janeiro, Brasil: LTC 5ª edição, p. 83-85, 222-223 e 278-282, 2010.
- VICENZO, S. de. On the nondegeneracy theorem for a particle in a box. **Brazilian Journal of Physics**, v. 38, n. 3A, 2008.

## APÊNDICE A – O PROBLEMA DE STURM- LIOUVILLE

A teoria de Sturm-Liouville tem importante participação na mecânica quântica (ARFKEN; WEBER, 1988), porque a maior parte das vezes, a equação de Schrödinger independente do tempo é um caso particular da equação de Sturm-Liouville<sup>1</sup>

$$\hat{\mathcal{L}}\phi = -\lambda r(x)\phi = 0, \quad \hat{\mathcal{L}} \equiv \frac{d}{dx} \left[ p(x) \frac{d}{dx} \right] - s(x), \quad (\text{I.1})$$

sendo  $\hat{\mathcal{L}}$  o operador de Sturm-Liouville,  $\lambda$  o autovalor e  $r(x)$  seu respectivo peso.

Do ponto de vista de Schrödinger, definimos os estados quânticos como pares característicos de um operador hermitiano, mais especificamente o operador hamiltoniano, herdado da mecânica clássica. De modo geral, um operador  $\hat{\mathcal{L}}$  é dito hermitiano se:

$$\int_a^b dx \phi_n^* (\hat{\mathcal{L}} \phi_m) = \int_a^b dx (\hat{\mathcal{L}} \phi_m)^* \phi_n. \quad (\text{I.2})$$

Com essa condição, somos capazes de mostrar que as autofunções do operador de Sturm-Liouville, formam uma base para um espaço vetorial no intervalo  $[a, b]$ , e que os autovalores  $\lambda$  são quantidades reais.

### A.1 A SÉRIE DE FOURIER

Podemos dizer que a série trigonométrica é a combinação linear das autofunções do operador derivada segunda, sujeitas a uma condição de contorno periódica. Se tomarmos  $p(x) = r(x) = 1$  e  $s(x) = 0$  na equação de Sturm-Liouville (I.1), ela se reduz na equação de autovalor do operador derivada segunda,

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -k^2 \phi, \quad (\text{I.3})$$

cuja solução geral é dada por

$$\phi(x) = A \cos kx + B \sen kx. \quad (\text{I.4})$$

Assim, impondo a condição de periodicidade  $\phi(x) = \phi(x + 2L)$  nas soluções, temos que

$$A_n \cos k(x) + B_n \sen k(x) = A_n \cos k(x + 2L) + B_n \sen k(x + 2L) \quad (\text{I.5})$$

$$\Rightarrow A_n [\cos k(x) - \cos k(x + 2L)] + B_n [\sen k(x) - \sen k(x + 2L)] = 0. \quad (\text{I.6})$$

Para que de fato a solução seja geral, temos que  $A_n \neq 0$  e  $B_n \neq 0$ , pois assim garantimos duas soluções linearmente independentes. Então é a subtração das funções trigonométricas que anulam a relação acima, de modo que

$$k2L = 2n\pi \quad \therefore \quad k_n = \frac{n\pi}{L} \quad | \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (\text{I.7})$$

<sup>1</sup> Sendo  $p(x)$ ,  $s(x)$  e  $r(x)$  três funções reais.



Dessa forma, temos que para cada autovalor  $k_n$ , há uma função  $\phi_n$ , mas suprimimos os inteiros negativos, porque estão associados às funções linearmente dependentes da solução com o inteiro simétrico. Logo, a solução geral  $\phi(x)$  da equação diferencial (A.1), é a combinação linear de todos os  $\phi_n$ , isto é,

$$\phi(x) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( A_n \cos \frac{n\pi x}{L} + B_n \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \right). \quad (\text{I.8})$$

Se os coeficientes  $A_n$  e  $B_n$  forem determinados pelo *truque de Fourier* a série trigonométrica (I.8), recebe o nome de série de Fourier de período  $2L$ . O truque consiste em tomar o produto interno da série trigonométrica com um dos elementos  $\operatorname{sen} \frac{m\pi x}{L}$  e  $\cos \frac{m\pi x}{L}$ , no intervalo  $[-L, +L]$ ,

$$\int_{-L}^{+L} dx \phi(x) \operatorname{sen} \frac{m\pi x}{L} = \int_{-L}^{+L} dx \left[ A_0 \operatorname{sen} \frac{m\pi x}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( A_n \cos \frac{n\pi x}{L} \operatorname{sen} \frac{m\pi x}{L} + B_n \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \operatorname{sen} \frac{m\pi x}{L} \right) \right], \quad (\text{I.9})$$

$$\int_{-L}^{+L} dx \phi(x) \cos \frac{m\pi x}{L} = \int_{-L}^{+L} dx \left[ A_0 \cos \frac{m\pi x}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( A_n \cos \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{m\pi x}{L} + B_n \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{m\pi x}{L} \right) \right], \quad (\text{I.10})$$

por conseguinte, uma vez que

$$\int_{-L}^{+L} dx \cos \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{m\pi x}{L} = \delta_{nm} L, \quad \int_{-L}^{+L} dx \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \operatorname{sen} \frac{m\pi x}{L} = \delta_{nm} L, \quad (\text{I.11})$$

$$\int_{-L}^{+L} dx \cos \frac{n\pi x}{L} \operatorname{sen} \frac{m\pi x}{L} = 0, \quad \int_{-L}^{+L} dx \cos \frac{n\pi x}{L} = 0, \quad \int_{-L}^{+L} dx \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L}, \quad (\text{I.12})$$

todos termos em (I.9) e (I.10) se anulam, exceto aquele que multiplica o termo  $A_m$  ou  $B_m$  dependendo do elemento utilizado. Portanto, sendo  $n$  e  $m$  índices mudos, de acordo com o *truque de Fourier*, temos que

$$A_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} dx \phi(x) \cos \frac{n\pi x}{L}, \quad B_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} dx \phi(x) \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L}, \quad n \neq 0. \quad (\text{I.13})$$

Vale dizer que do ponto de vista matemático, os coeficientes  $A_n$  e  $B_n$  consistem nas componentes da solução  $\phi(x)$ , no espaço gerado pelas autofunções do operador derivada segunda, ao passo que o *truque de Fourier*, consiste na projeção de tal solução nas autofunções da base do espaço em questão.

Quanto a ressalva de que  $n \neq 0$  em (I.13), ela se dá porque quando  $m = 0$ , não é difícil mostrar que o resultado é o elemento nulo em (I.9), já no caso de (I.10), temos que

$$2A_0 = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} dx \phi(x). \quad (\text{I.14})$$

Assim, para manter válida a relação de Fourier para  $n = 0$  e passarmos a chamar a série trigonométrica de série de Fourier, reescrevemos o primeiro termo, de modo que a expansão da função fique sendo expressa na forma

$$\phi(x) = \frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( A_n \cos \frac{n\pi x}{L} + B_n \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \right). \quad (\text{I.15})$$

Tendo os coeficientes determinados, a série (IV.30) irá reproduzir extensões periódicas do intervalo  $[-L, +L]$  da função  $\phi$ , contudo, podem haver casos que a série não seja fiel a  $\phi$ . O exemplo mais simples, são os casos de funções com descontinuidade de salto, neste caso, a série de Fourier converge para a média dos limites laterais da função no ponto de descontinuidade (BUTKOV, 1988).

## A.2 EQUAÇÃO AUTOADJUNTA

Se substituirmos a definição do operador  $\hat{\mathcal{L}}$  na relação (I.2), temos que

$$\int_a^b dx \left\{ \phi_n^* \frac{d}{dx} \left[ p(x) \frac{d\phi_m}{dx} \right] - \phi_m \frac{d}{dx} \left[ p(x) \frac{d\phi_n^*}{dx} \right] \right\} = 0. \quad (\text{I.16})$$

Podemos utilizar a regra de Leibniz para a derivada do produto:

$$\phi_n^* \frac{d}{dx} \left[ p(x) \frac{d\phi_m}{dx} \right] = \frac{d}{dx} \left[ \phi_n^* p(x) \frac{d\phi_m}{dx} \right] - \frac{d\phi_n^*}{dx} p(x) \frac{d\phi_m}{dx}, \quad (\text{I.17})$$

$$\phi_m \frac{d}{dx} \left[ p(x) \frac{d\phi_n^*}{dx} \right] = \frac{d}{dx} \left[ \phi_m p(x) \frac{d\phi_n^*}{dx} \right] - \frac{d\phi_m}{dx} p(x) \frac{d\phi_n^*}{dx}, \quad (\text{I.18})$$

para reescrever os termos do integrando em (I.16). Dessa forma

$$p(x) \left( \phi_n^* \frac{d\phi_m}{dx} - \phi_m \frac{d\phi_n^*}{dx} \right) \Big|_a^b = 0. \quad (\text{I.19})$$

Então, sempre que a equação de Sturm-Liouville, estiver sujeita às condições de contorno que tornam a expressão (I.19) verdadeira, como por exemplo condições de contorno homogêneas de Dirichlet  $\phi(a) = \phi(b) = 0$ , a relação de hermiticidade (I.2) é satisfeita, ao passo que a equação de autovalor em questão é dita autoadjunta.

## A.3 ORTOGONALIDADE GENERALIZADA DAS AUTOFUNÇÕES DE UM OPERADOR AUTOADJUNTO

A equação de Sturm-Liouville, estabelece uma relação entre o operador  $\hat{\mathcal{L}}$  e a autofunção  $\phi_n$  com seu respectivo autovalor  $\lambda_n$  e peso  $r_n$ ,

$$\hat{\mathcal{L}}\phi_n = -\lambda_n r_n(x) \phi_n = 0. \quad (\text{I.20})$$

Se  $r_n^*(x) = r_m(x)$ , usando (I.20) na relação (I.2), temos que

$$(\lambda_n^* - \lambda_m) \int_a^b dx \phi_n^* r \phi_m = 0. \quad (\text{I.21})$$

Por conseguinte, a possibilidade da subtração em evidência ser nula, só existe se  $n = m$  e os autovalores forem quantidades reais,

$$(\lambda_n^* - \lambda_n) \int_a^b dx \phi_n^* r \phi_n = 0 \Rightarrow \lambda_n^* = \lambda_n. \quad (\text{I.22})$$

Vale dizer que na mecânica quântica, de acordo com a teoria, é de suma importância que os autovalores de um operador associado a uma quantidade dinâmica, seja real, pois a mesma deve ser uma quantidade mensurável.

Partindo então do pressuposto que os autovalores são quantidades reais, para que a expressão (I.23) seja verdadeira nos casos em que  $n \neq m$ , é a integral que anula a expressão propriamente dita. Por conseguinte, assumindo que as autofunções também estão normalizadas no intervalo  $[a, b]$  sob o produto interno com peso  $r$ , podemos escrever a relação de ortogonalidade generalizada

$$\int_a^b dx \phi_n^* r \phi_m = \delta_{nm}. \quad (\text{I.23})$$

Portanto, se as autofunções do operador de Sturm-Liouville estão normalizadas e a relação de hermiticidade (I.2) é satisfeita, a superposição das autofunções  $\phi_n$  formam uma base ortonormal, para o espaço das funções que satisfazem a equação de Sturm-Liouville, em outras palavras, podemos escrever a solução geral da equação (I.1), como a combinação linear

$$\phi(x) = \sum \mathbb{C}_n \phi_n(x). \quad (\text{I.24})$$

## APÊNDICE B – EQUAÇÃO DIFERENCIAL ORDINÁRIA LINEAR DE SEGUNDA ORDEM

Toda equação diferencial linear de segunda ordem homogênea

$$\psi'' + P(x)\psi' + Q(x)\psi = 0 \quad (\text{II.1})$$

expressada utilizando a notação de Laplace, tem no máximo duas soluções linearmente independentes (BUTKOV, 1988), isto é,

$$\psi(x) = a_i\psi_i(x) + a_j\psi_j(x). \quad (\text{II.2})$$

### B.1 O WRONSKIANO

Para provar que a solução geral  $\psi$ , está contida em um espaço bidimensional, introduzimos uma função chamada wronskiano das soluções, que por vezes é mais conveniente na forma de um determinante,

$$W_{ij} = \psi_i\psi_j' - \psi_i'\psi_j = \det \begin{bmatrix} \psi_i & \psi_j \\ \psi_i' & \psi_j' \end{bmatrix}. \quad (\text{II.3})$$

Se multiplicarmos a equação diferencial de  $\psi_j$  por  $\psi_i$ , e a equação diferencial de  $\psi_i$  por  $\psi_j$ , em seguida, subtrair uma da outra, temos que

$$W_{ij}' + P(x)W_{ij} = 0 \Rightarrow W_{ij}(x) = C e^{-\int^x d\xi P(\xi)}. \quad (\text{II.4})$$

A relação (II.4) é chamada fórmula de Abel, sua importância se dá pelo fato que com ela, sem precisar conhecer as soluções da equação diferencial, podemos determinar o wronskiano a menos de uma constante. Para além disso, da fórmula de Abel derivamos o teorema de Abel:

$$\exists x_0 \in \mathbb{R} \mid W_{ij}(x_0) = 0 \Leftrightarrow \forall x \in \mathbb{R} W_{ij}(x) = 0. \quad (\text{II.5})$$

Em outras palavras, se para algum  $x_0$  real o wronskiano se anula, então o wronskiano é identicamente nulo para qualquer  $x \in \mathbb{R}$ , haja vista que a exponencial em (II.4) é uma função que nunca se anula.

### B.2 UMA NOVA SOLUÇÃO

Se admitirmos uma função  $\psi_k$  que também é solução de (II.1), o wronskiano pode ser expandido para compreender as três funções (ARFKEN; WEBER, 1988),

$$W = \det \begin{bmatrix} \psi_i & \psi_j & \psi_k \\ \psi_i' & \psi_j' & \psi_k' \\ \psi_i'' & \psi_j'' & \psi_k'' \end{bmatrix} \Rightarrow W = -\det \begin{bmatrix} \psi_i' & \psi_j' & \psi_k' \\ \psi_i & \psi_j & \psi_k \\ \psi_i'' & \psi_j'' & \psi_k'' \end{bmatrix} \quad (\text{II.6})$$

$$\Rightarrow W = -\psi'_i W'_{jk} - \psi'_j W'_{ki} - \psi'_k W'_{ij}. \quad (\text{II.7})$$

Utilizando a equação em (II.4) para eliminar as derivadas primeiras dos wronskianos,

$$W = P(x)(\psi'_i W_{jk} + \psi'_j W_{ki} + \psi'_k W_{ij}). \quad (\text{II.8})$$

Reescrevendo (II.8) na forma de um determinante novamente,

$$W = -P(x) \det \begin{bmatrix} \psi'_i & \psi'_j & \psi'_k \\ \psi_i & \psi_j & \psi_k \\ \psi'_i & \psi'_j & \psi'_k \end{bmatrix}, \quad (\text{II.9})$$

fica claro que o wronskiano é nulo, pois a matriz (II.10) tem duas linhas idênticas,

$$\therefore W = 0. \quad (\text{II.10})$$

Isso significa que o conjunto  $\{\psi_i, \psi_j, \psi_k\}$  não é formado por elementos ortogonais dois a dois, em outras palavras, a nova solução  $\psi_k$  que supomos, pode ser escrita como uma combinação linear das soluções  $\psi_i$  e  $\psi_j$ , bem como a solução geral, dada em (II.2).

Não é difícil verificar que se o wronskiano  $W_{jk} = W_{ik} = 0$ , a solução  $\psi_k$  pode ser escrita em termos de  $\psi_i$  e  $\psi_j$ . Se as funções  $\psi_j$  e  $\psi_k$  não possuem zeros no intervalo de interesse, temos que

$$W_{jk} = 0 \Rightarrow \psi_j \psi'_k - \psi_k \psi'_j = 0 \Rightarrow \frac{\psi'_j}{\psi_j} = \frac{\psi'_k}{\psi_k} \therefore \psi_k = C_j \psi_j, \quad (\text{II.11})$$

sendo  $C_j$  uma constante vinda da integral indefinida das derivadas logarítmicas. Da mesma forma, um processo análogo pode ser feito para  $W_{ki}$ ,

$$W_{ki} = 0 \Rightarrow \psi_k \psi'_i - \psi_i \psi'_k = 0 \Rightarrow \frac{\psi'_k}{\psi_k} = \frac{\psi'_i}{\psi_i} \therefore \psi_k = C_i \psi_i, \quad (\text{II.12})$$

Então, se  $\psi_k$  é uma função que satisfaz a equação diferencial de segunda ordem (II.1), podemos escrevê-la na forma de uma combinação linear, expressa por

$$\psi_k = C_i \psi_i + C_j \psi_j. \quad (\text{II.13})$$

### B.3 INDEPENDÊNCIA LINEAR

Para provar de maneira consistente a independência linear das soluções  $\psi_i$  e  $\psi_j$ , precisamos que a única solução para os coeficientes da equação

$$a \psi_i + b \psi_j = 0 \quad (\text{II.14})$$

seja a solução trivial, em outras palavras, precisamos que  $a = b = 0$ , pois assim, fica impossível escrever uma relação linear entre  $\psi_i$  e  $\psi_j$ .

## APÊNDICE C – DISTRIBUIÇÕES $\delta$

Uma distribuição  $\delta$  é toda distribuição tal que:

$$\int_{-a}^{+a} dx \delta(x) = 1, \quad a \in \mathbb{R}; \quad \delta(x) = 0, \quad \text{se } x \neq 0. \quad (\text{III.1})$$

Uma função de variável real  $x$  que desaparece em todo lugar exceto dentro de um pequeno trecho de tamanho  $\epsilon$ , em torno da origem... o exato formato da função dentro desse trecho não importa... no limite em que  $\epsilon \rightarrow 0$  essa função se torna uma  $\delta(x)$  (JACKSON, 2008, p. 11).

Quase um século antes de Dirac, a primeira aparição da função delta de Dirac<sup>1</sup>, foi feita na forma de um limite por Poisson e Cauchy para provar o teorema da integral de Fourier. Nesse teorema, fica evidente a propriedade de filtragem da função delta,

$$\phi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \phi(y) \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{e^{-ik(y-x)}}{2\pi} = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \phi(y) \delta(y-x). \quad (\text{III.2})$$

Um exemplo simples, capaz de trazer uma certa intuição a respeito das propriedades da função delta, é o caso clássico de uma partícula em repouso que sofre um impulso  $I$ . Se não estamos interessados necessariamente na forma com que a partícula é impulsionada, podemos supor que a partícula está sujeita a uma força dada por:

$$F(t) = I \delta(t - t_0). \quad (\text{III.3})$$

Destarte, se integramos a segunda lei de Newton ( $\dot{p} = F$ ) até um tempo anterior ao impulso, a partícula deve estar em repouso ainda, de forma que a variação do momento é nula. Mas se integramos até um tempo  $t$  posterior a  $t_0$ , conforme (III.1), temos que a variação do momento é exatamente  $I$ , logo, o momento da partícula apresenta uma descontinuidade de salto no instante  $t_0$ , representável por uma função de Heaviside<sup>2</sup>,

$$p(t) = I \theta(t - t_0). \quad (\text{III.5})$$

Uma vez que a taxa de variação temporal do momento deve nos retornar a força em (III.3), podemos resgatar a definição da função delta, dada por Heaviside trinta e cinco anos antes de Dirac (JACKSON, 2008):

$$\frac{d\theta(x)}{dx} = \delta(x). \quad (\text{III.6})$$

<sup>1</sup> Ainda que seja o limite de uma sequência de funções, convencionou-se chamar as distribuições  $\delta$  de funções delta apesar de ser um equívoco segundo alguns autores (LEMOS, 2010), entretanto, a teoria das distribuições permite que possamos considerá-la como uma função ordinária (CASTRO, 2014).

<sup>2</sup> A função de Heaviside é definida por:

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

## APÊNDICE D – EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Fenômenos quânticos não relativísticos em uma dimensão que uma partícula de massa  $m$  experimenta, são governados pela equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi, \quad \hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V, \quad (\text{IV.1})$$

onde  $\hat{\mathcal{H}}$  é o operador hamiltoniano,  $V$  o potencial com o qual a partícula interage,  $i$  a unidade imaginária,  $\hbar$  a constante de Planck reduzida,  $\Psi$  a função de onda que caracteriza o estado quântico da partícula.

Segundo a regra de Born (NUSSENZVEIG, 2014b), a quantidade  $|\Psi|^2 dx$ , é interpretada como a probabilidade de encontrar a partícula no comprimento  $dx$ , de tal forma que

$$|\Psi(x, t)|^2 = \rho(x, t). \quad (\text{IV.2})$$

representa a densidade de probabilidade de encontrar a partícula em um ponto e instante arbitrário de modo que a integral em todo espaço, deve resultar em uma distribuição de 100% de chance de encontrar a partícula, isto é, a densidade de probabilidade deve estar normalizada

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \rho(x, t) = 1, \quad (\text{IV.3})$$

isso significa que os estados quânticos são descritos por funções de quadrado absoluto integrável (BUTKOV, 1988).

Além disso, se multiplicamos a equação (IV.1) pelo complexo conjugado de  $\Psi$  e subtraímos do complexo conjugado de (IV.1) multiplicado por  $\Psi$ , chegamos à

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m} \left( \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} - \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right). \quad (\text{IV.4})$$

Usando o fato de que

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \right) = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} + \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2}, \quad (\text{IV.5})$$

podemos reescrever o lado direito de (IV.4) na forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0, \quad J(x, t) = -\frac{i\hbar}{2m} \left( \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right), \quad (\text{IV.6})$$

sendo  $J(x, t)$  a corrente (ou fluxo) de densidade de probabilidade.

Portanto a densidade de probabilidade é uma quantidade conservada ponto a ponto, como a densidade de carga elétrica das equações de Maxwell (GRIFFITHS, 2011a), pois obedece à equação da continuidade.

<sup>1</sup> O símbolo \* representa o complexo conjugado.

## D.1 ESTADOS ESTACIONÁRIOS

Quando o potencial de interação no hamiltoniano é um potencial estacionário, isto é,  $V = V(x)$ , o método de separação de variáveis reduz a equação (IV.1) a duas equações diferenciais ordinárias,

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\mathcal{T}(t) \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\Psi \Rightarrow \begin{cases} -i\hbar \dot{\mathcal{T}} = E\mathcal{T} \\ \hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi \end{cases}, \quad (\text{IV.7})$$

sendo  $E$  a constante de separação e o autovalor de energia associado ao autoestado  $\psi$ , que por sua vez, obedece uma equação autoadjunta, a equação de Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi. \quad (\text{IV.8})$$

A solução da parte temporal, traz consigo uma constante ( $\mathcal{T}_0$ ) que pode ser absorvida na solução da parte espacial

$$\mathcal{T}(t) = \mathcal{T}_0 e^{-iEt/\hbar} \Rightarrow \Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}. \quad (\text{IV.9})$$

Conforme a teoria de Sturm-Liouville, para cada autovalor  $E_n$  existe uma ou mais autofunções  $\psi_n$  que satisfazem à equação de Schrödinger independente do tempo, ao passo que a solução geral é a superposição das autofunções

$$\Psi(x, t) = \sum_n C_n \psi_n(x) e^{iE_n t/\hbar}. \quad (\text{IV.10})$$

As autofunções  $\psi_n$  formam uma base para o espaço de funções de quadrado absoluto integrável, chamado espaço de Hilbert. Há condições de contorno padrões sobre as funções de onda para que tenham uma interpretação física válida, como a continuidade e a normalização que em geral são suficientes para determinar os estados estacionários, todavia é com a condição inicial

$$\Psi(x, 0) = \sum_n C_n \psi_n(x) \quad (\text{IV.11})$$

que utilizamos para determinar os coeficientes  $C_n$ . Fazendo um processo análogo ao

A interpretação matemática desses coeficientes, consiste nas componentes do estado quântico  $\Psi(x, t)$  ao ser projetado no espaço dos estados estacionários  $\psi_n$ , mas o módulo desses coeficientes têm a interpretação física de representarem a fração de probabilidade da partícula estar no estado  $\psi_n$  (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALÔE, 1977). Uma consequência de (IV.9) é a atemporalidade da densidade de probabilidade

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2, \quad (\text{IV.12})$$

isso garante que a função de onda permaneça normalizada conforme  $t$  varie. Além disso, considerando a equação da continuidade dada em (??), temos que a corrente de densidade de probabilidade tampouco depende da coordenada espacial, em outras palavras, o fluxo é estacionário e uniforme para estados estacionários,

$$\frac{\partial J}{\partial x} = 0 \Rightarrow J = \text{constante}. \quad (\text{IV.13})$$

Mediante a uniformidade do fluxo de probabilidade, os estados estacionários são classificados em



dois tipos. Quando  $J \neq 0$ ,  $\psi$  descreve um estado de espalhamento, pois há um fluxo da densidade de probabilidade. Conquanto, se  $J$  é nulo, o potencial é tal que mantém a partícula confinada, neste caso  $\psi$  descreve um estado ligado e para atender o confinamento temos que

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} \psi(x) = 0. \quad (\text{IV.14})$$

Por exemplo, se uma partícula está confinada em um intervalo  $[0, L]$  (uma caixa unidimensional), a densidade de probabilidade deve estar normalizada dentro da caixa, ao cabo que  $\rho(x)$  se anula fora da caixa, sendo assim

$$\int_0^L dx \rho(x) = 1. \quad (\text{IV.15})$$

## D.2 POTENCIAIS SIMÉTRICOS

Se  $V(x) = V(-x)$ , a equação de Schrödinger é invariante na troca  $x \rightarrow -x$ , ou seja, o operador hamiltoniano comuta com o operador  $\hat{P}$  (paridade),  $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$ . Isso significa que existe uma relação trivial na reflexão da posição da partícula em relação a origem, de modo que a densidade de probabilidade tem o mesmo comportamento em ambos os semieixos do sistema,

$$[\hat{P}, \hat{H}]\psi(x) = 0 \Rightarrow \hat{H}\psi(x) = \hat{H}\psi(-x) \therefore \hat{H}\psi(\pm x) = E\psi(\pm x). \quad (\text{IV.16})$$

Como  $\psi(x)$  e  $\psi(-x)$  satisfazem à mesma equação diferencial linear, podemos fazer duas combinações que também satisfazem à equação de Schrödinger

$$\psi^{(\pm)}(x) = \psi(x) \pm \psi(-x). \quad (\text{IV.17})$$

Fazendo outra vez a troca  $x \rightarrow -x$ , isto é, aplicando novamente o operador paridade em (IV.17):

- $\psi^{(+)}(x) = +\psi^{(+)}(-x)$  é uma função simétrica;
- $\psi^{(-)}(x) = -\psi^{(-)}(-x)$  é uma função assimétrica.

Dessa forma, podemos nos ater à solução do semieixo positivo (ou negativo) e garantir duas funções linearmente independentes por definição (CASTRO; PIMENTEL, 2014), fazendo a extensão simétrica e assimétrica das soluções do semieixo,

$$\psi^{(\pm)}(x) = [\theta(x) \pm \theta(-x)]\psi(|x|), \quad (\text{IV.18})$$

geralmente, *a posteriori* as condições de continuidade são suficientes para encontrar as extensões apropriadas para cada autovalor de energia.

## D.3 INCERTEZA DE HEINSENBURG

Na mecânica quântica, representamos a medição de um observável, como a aplicação do operador na função de onda, resultando em uma equação de autovalor. Dessa forma, alguém poderia dizer que

a equação de Schrödinger independente do tempo é uma medição da energia do estado estacionário  $\psi(x)$ . Dito isso, uma vez que no espaço de configuração, o operador momento  $\hat{p}$  é dado por:

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad (\text{IV.19})$$

no caso da partícula livre, em que a hamiltoniana é constituída puramente de energia cinética, aplicando duas vezes o operador no estado quântico da partícula e dividindo pelo dobro da sua massa

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} \Psi = E\Psi \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi, \quad (\text{IV.20})$$

recaímos exatamente na equação de Schrödinger independente do tempo se utilizarmos o método de separação de variáveis.

Conforme a interpretação de Born, estamos limitados a valores esperados na medição de uma grandeza observável, no caso do momento linear, o valor esperado é dado por:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi^* (\hat{p} \Psi). \quad (\text{IV.21})$$

Assim, em um sistema quântico não somos capazes de obter a trajetória de uma partícula como nos sistemas clássicos. Isso por conta de uma característica peculiar intrínseca a fenômenos ondulatórios que se aplica a quaisquer dois observáveis, conhecida como "relação de incerteza de Heisenberg" (GRIFFITHS, 2011b),

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left( \frac{1}{2i} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right)^2, \quad (\text{IV.22})$$

sendo  $[\hat{A}, \hat{B}]$  o comutador dos operadores  $\hat{A}$  e  $\hat{B}$ ,  $\sigma_A$  e  $\sigma_B$  o desvio padrão dos observáveis  $A$  e  $B$ ,

$$\sigma_A^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \quad (\text{IV.23})$$

Nos atendo à posição e o momento da partícula, uma vez que  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ , para estes observáveis a relação de incerteza fica na forma:

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (\text{IV.24})$$

Isso significa que um aumento na precisão na medida da posição, implica em um aumento na imprecisão na medida do momento, sendo impossível conhecer com exatidão ambas quantidades dinâmicas simultaneamente. A análise do par de transformadas de Fourier, permite mostrar a validade da relação de incerteza com certo rigor, tomando uma gaussiana e sua respectiva transformada de Fourier,

$$\Psi(x, 0) = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2}, \quad \Phi(k, 0) = \frac{e^{-k^2/(4\alpha)}}{(2\alpha\pi)^{1/4}}, \quad \alpha > 0, \quad (\text{IV.25})$$

como exemplo de condição inicial para a equação de Schrödinger, podemos calcular o desvio padrão na medida do momento linear usando a fórmula de de Broglie<sup>2</sup>,

$$p = \hbar k \Rightarrow \langle p \rangle = \hbar \langle k \rangle. \quad (\text{IV.26})$$

<sup>2</sup> Relação entre o momento da partícula com a função de onda (GRIFFITHS, 2011b).

Dessa forma, ao tomar o produto dos desvios recaímos na relação de incerteza de Heisenberg (IV.24) em seu valor mínimo,

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{4\alpha}, \quad \sigma_p^2 = \hbar^2 \alpha \quad \therefore \quad \sigma_x \sigma_p = \frac{\hbar}{2}. \quad (\text{IV.27})$$

#### D.4 PARTÍCULA NA CAIXA

O exemplo mais simples de sistema confinado frequentemente encontrado nos livros-texto é a partícula em uma caixa. Em uma dimensão, esse sistema é conhecido como poço de potencial infinito, pois o gráfico do potencial

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < L/2 \\ \infty, & |x| \geq L/2 \end{cases}, \quad (\text{IV.28})$$

fica na forma de um poço em que nas extremidades do confinamento o potencial explode, impedindo a partícula de sair da região de potencial nulo. Ademais, nessa região de potencial nulo, a equação de Schrödinger independente do tempo se resume na equação de autovalor do operador derivada segunda, como em (I.3)

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -k^2\phi, \quad k^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (\text{IV.29})$$

Como estamos tratando de uma solução definida em um domínio limitado, podemos nos ater a série de Fourier da solução

$$\phi(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( a_n \cos \frac{n\pi x}{L} + b_n \sen \frac{n\pi x}{L} \right). \quad (\text{IV.30})$$

Impondo condições homogêneas de Dirichlet nos pontos  $x = \pm L/2$  para emular as paredes intransponíveis do poço,

$$\phi(\pm L/2) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( a_n \cos \frac{n\pi}{2} \pm b_n \sen \frac{n\pi}{2} \right) = 0, \quad x \in [-L/2, +L/2], \quad (\text{IV.31})$$

temos que  $a_0 = 0$  e quando  $n$  é um número par  $a_n = 0$ , contudo quando  $n$  é ímpar  $b_n = 0$ . Sendo assim, a solução pode ser dividida em estados pares  $\psi_{2n-1}$  e ímpares  $\psi_{2n}$

$$\phi_{2n-1}(x) = a_{2n-1} \cos \frac{(2n-1)\pi x}{L}, \quad \phi_{2n}(x) = b_{2n} \sen \frac{(2n)\pi x}{L}. \quad (\text{IV.32})$$

A quantização da energia é análoga a quantização do espectro do operador derivada segunda,  $k = n\pi/L$  com  $n \in \mathbb{N}$ , mas suprimimos a solução para  $n = 0$ , pois como vimos acima neste caso as condições homogêneas de Dirichlet não são satisfeitas. Dessa forma,

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sen \frac{n\pi(x - L/2)}{L}, \quad E_n = \frac{(n\pi\hbar)^2}{2mL^2}, \quad n \in \mathbb{N}^*. \quad (\text{IV.33})$$

É instrutivo notar que as funções ímpares se anulam na origem enquanto as pares tem um valor

absoluto igual à  $\sqrt{2/L}$ . Ademais, a incerteza na posição

$$\frac{\sigma_x}{L} = \frac{\sqrt{3}}{6} \sqrt{1 - \frac{6}{(n\pi)^2}}, \quad (\text{IV.34})$$

está concentrada em uma região de tamanho que varia entre  $0, 18L$  (para o estado fundamental) e  $0, 29L$  (para um estado altamente excitado). Já a incerteza no momento da partícula, quanto maior a energia, maior a incerteza, visto que

$$\frac{\sigma_p}{\hbar/L} = n\pi. \quad (\text{IV.35})$$

Porém, tomando o produto dos desvios, notamos que a relação de incerteza de Heisenberg é satisfeita para qualquer valor de energia,

$$\sigma_x \sigma_p = \frac{\hbar\sqrt{3}}{6} \sqrt{(n\pi)^2 - 6} \geq \frac{\hbar}{2} \forall n \in \mathbb{N}^*. \quad (\text{IV.36})$$

O confinamento por paredes impenetráveis tem uma influência profunda no espectro do operador hamiltoniano, haja vista que ao confinar a partícula na caixa unidimensional os autovalores de energia assumem valores discretos,  $k = n\pi/L \Rightarrow \Delta k = 2\pi/L$ . Mas, admitindo  $c_L(k) = c_n L \sqrt{2\pi}/(4\pi)$ ,

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{Lk/\pi=0}^{\infty} \Delta k c_L(k) \phi_k(x), \quad c_L(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-L/2}^{+L/2} dx \phi_k^*(x) \psi(x) \quad (\text{IV.37})$$

e tomando o limite  $L \rightarrow \infty$  ( $\Delta k \rightarrow 0$ ) nas relações acima, recaímos na solução da partícula livre, cujo espectro é descrito por um continuum de energia,

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} dk c(k) \phi_k(x), \quad c(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi_k^*(x) \psi(x). \quad (\text{IV.38})$$

*Nota bene*, as relações em (IV.38) são o par da transformada unilateral de Fourier (BUTKOV, 1988), uma superposição contínua de senoides (ou ondas planas), usando uma relação na outra, dobrando o intervalo de integração em  $k$  para  $-\infty$  e dividindo por dois para manter a equivalência, recaímos exatamente no teorema da integral de Fourier (III.2),

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \psi(y) \int_{-\infty}^{+\infty} dk \frac{\phi_k^*(y) \phi_k(x)}{2\pi}. \quad (\text{IV.39})$$

## APÊNDICE E - IDENTIDADES ÚTEIS

(GRADSTHEYN; RYZHIK, 2007), 1.445(6).

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos kx}{k^2 - \alpha^2} = \frac{1}{2\alpha^2} - \frac{\pi \cos \alpha[(2m+1)\pi - x]}{2 \alpha \operatorname{sen} \alpha \pi} \quad (\text{A.1})$$

$[(2m) \leq x \leq (2m+2), \alpha \text{ não inteiro.}]$

(GRADSTHEYN; RYZHIK, 2007), 1.445(8):

$$\sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{\cos kx}{k^2 - \alpha^2} = \frac{1}{2\alpha^2} - \frac{\pi \cos \alpha[(2m)\pi - x]}{2 \alpha \operatorname{sen} \alpha \pi} \quad (\text{A.2})$$

$[(2m) \leq x \leq (2m+1), \alpha \text{ não inteiro.}]$

(GRADSTHEYN; RYZHIK, 2007), 1.421(1):

$$\frac{4x}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)^2 - x^2} = \tan \frac{\pi x}{2} \quad (\text{A.3})$$

(GRADSTHEYN; RYZHIK, 2007), 1.421(3):

$$\frac{1}{\pi x} + \frac{2x}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{x^2 - k^2} = \operatorname{cotan} x\pi \quad (\text{A.4})$$

(GRADSTHEYN; RYZHIK, 2007) 1.421-(3):

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2 - \alpha^2} = \frac{\pi}{2\alpha} \left( \frac{1}{\pi\alpha} - \operatorname{cotan} \pi\alpha \right) \quad (\text{A.5})$$

(GRADSTHEYN; RYZHIK, 2007) 1.422-(3):

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k^2 - \alpha^2} = \frac{\pi}{2\alpha} \left( \frac{1}{\pi\alpha} - \operatorname{cossec} \pi\alpha \right) \quad (\text{A.6})$$