Física Quântica I / Mecânica Quântica

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

Lição 20

Sistemas compostos e o produto tensorial. Potenciais separáveis em coordenadas Cartesianas

Sistemas compostos: motivação

- Extensão do movimento de uma partícula a 3D
- Extensão a vários graus de liberdade

Produto tensorial de espaços vetoriais

- Notação e definições principais
- Operadores e valores próprios
- Exemplo 1 – Espaço de estado de 2 partículas com spin 1/2
- Exemplo 2 – Entrelaçamento quântico (entanglement)
- Exemplo 3 – Juntando os graus de liberdade de posição e spin

Aplicação aos potenciais 3D separáveis em coordenadas Cartesianas

- Exemplo 1 – Partícula livre em 3D
- Exemplo 2 – Poço retangular infinito em 3D
- Exemplo 3 – Oscilador harmónico em 3D

Motivação

Recapitulação da extensão a vários graus de liberdade (L15-6 a L15-9)

As variáveis clássicas são neste caso x, y, z e $p_x, p_y, p_z \longrightarrow$ operadores $\hat{\mathrm{X}}$, $\hat{\mathrm{Y}}$, $\hat{\mathrm{Z}}$ e $\hat{\mathrm{P}}_x$, $\hat{\mathrm{P}}_y$, $\hat{\mathrm{P}}_z$.

- A base de posição é estendida a 3 dimensões

$$|x\rangle \quad \xrightarrow{\text{fica}} \quad |\boldsymbol{r}\rangle \equiv |x, y, z\rangle \qquad \text{com} \qquad \hat{\mathrm{X}}|\boldsymbol{r}\rangle = x\,|\boldsymbol{r}\rangle, \quad \hat{\mathrm{Y}}|\boldsymbol{r}\rangle = y\,|\boldsymbol{r}\rangle, \quad \hat{\mathrm{Z}}|\boldsymbol{r}\rangle = z\,|\boldsymbol{r}\rangle.$$

- FdO passam a depender das 3 coordenadas espaciais:

$$\psi(x) \equiv \langle x|\psi\rangle \quad \xrightarrow{\text{fica}} \quad \psi(\boldsymbol{r}) = \psi(x, y, z) \equiv \langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle.$$

- A ação de $\hat{\mathrm{X}}$ e $\hat{\mathrm{P}}_x$ nas FdO é generalizada como a ação de $\hat{\boldsymbol{R}}$ e $\hat{\boldsymbol{P}}$:

$$\hat{\mathbf{R}}|\psi\rangle \quad \mapsto \quad \boldsymbol{r}\,\psi(\boldsymbol{r}) \qquad \text{e} \qquad \hat{\mathbf{P}}|\psi\rangle \quad \mapsto \quad \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}\,\psi(\boldsymbol{r}). \quad \text{[gradiente]}$$

- Se o Hamiltoniano clássico do sistema for $\mathcal{H} = \boldsymbol{p}^2/2m + \mathcal{V}(\boldsymbol{r})$, a ES fica:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(x, t) + \mathcal{V}(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r}, t), \qquad \boldsymbol{\nabla}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad \text{[laplaciano]}$$

- A ESIT correspondente (que é na prática o que precisamos de resolver) passa a ser

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\,\boldsymbol{\nabla}^2\psi(\boldsymbol{r}, t) + \mathcal{V}(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r}, t) = E\,\psi(\boldsymbol{r}, t)$$

- Relações de comutação entre $\hat{\mathrm{X}}$, $\hat{\mathrm{Y}}$, $\hat{\mathrm{Z}}$, $\hat{\mathrm{P}}_x$, $\hat{\mathrm{P}}_y$, $\hat{\mathrm{P}}_z$, :

qualquer par comuta, exceto: $[\hat{\mathrm{X}}, \hat{\mathrm{P}}_x] = [\hat{\mathrm{Y}}, \hat{\mathrm{P}}_y] = [\hat{\mathrm{Z}}, \hat{\mathrm{P}}_z] = i\hbar,$

Extensão a várias partículas (recap. L15-8)

Se existirem N partículas que não interagem entre si, o Hamiltoniano clássico terá a forma

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{p}_1;\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{p}_2;\ldots;\boldsymbol{r}_N,\boldsymbol{p}_N) = \sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{N} V_i(\boldsymbol{r}_i) = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_i} + V_i(\boldsymbol{r}_i)\right] = \sum_{i=1}^{N}\mathcal{H}_i(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{p}_i).$$

A base do espaço de estados quântico e as funções de onda são nesse caso

$$|\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N\rangle, \qquad \langle\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N|\psi\rangle \equiv \psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N).$$

A ESIT é uma eq. diferencial separável, que admite soluções do tipo

$$\hat{\mathcal{H}}\,\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N) = E\,\psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N), \qquad \longrightarrow \qquad \psi(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N) = \psi^{(1)}(\boldsymbol{r}_1)\psi^{(2)}(\boldsymbol{r}_2)\cdots\psi^{(N)}(\boldsymbol{r}_N).$$

Cada $\psi^{(j)}(\boldsymbol{r}_j)$ é função própria do Hamiltoniano parcial relativo à partícula j:

$$\hat{\mathcal{H}}_j(\boldsymbol{r}_j,\,\boldsymbol{p}_j \to -i\hbar\boldsymbol{\nabla}_j)\,\psi^{(j)}(\boldsymbol{r}_j) = \epsilon_j\,\psi^{(j)}(\boldsymbol{r}_j),$$

e a energia E do sistema é a soma das energias parciais de cada partícula.

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_N.$$

Produto tensorial (ou direto) de espaços vetoriais

$$\mathbb{V}^{(1)} \otimes \mathbb{V}^{(2)}$$

Porque é necessário o conceito de produto tensorial?

Até aqui, tratámos apenas sistemas quânticos com apenas um grau de liberdade:

- Movimento de uma partícula em 1D. Grau de liberdade: coordenada $\mathcal{X}$.
- Evolução do spin de uma partícula com $S = 1/2$. Grau de liberdade: spin $\boldsymbol{\mathcal{S}}$

Espaço de estados

O espaço (vetorial) de estados que temos vindo a considerar tem sido sempre o espaço de estados associado a apenas um grau de liberdade físico.

No entanto, os sistemas físicos reais são, em geral, mais interessantes, e caracterizados por:

- Movimento de partículas nas 3 dimensões do espaço físico.
- Partículas têm vários graus de liberdade: espaciais ($\mathcal{X}$, $\mathcal{Y}$, $\mathcal{Z}$), de spin ($\mathcal{S}$), etc.
- Sistemas de interesse compreendem múltiplas partículas.

Qual é a estrutura do espaço (vetorial) de estados nestes casos? Como se constroi uma base de estados quando tempos vários graus de liberdade?

Produto tensorial de espaços vetoriais

Comecemos com o caso mais simples: 2 partículas (partículas “1” e “2”) que se movem em 1D:

- cada partícula tem o seu espaço de estados, $1 \to \mathbb{V}_1$ e $2 \to \mathbb{V}_2$;
- o estado de uma delas, individualmente, é descrito por um ket no seu espaço respetivo:

$$|\phi^{(1)}\rangle \in \mathbb{V}_1 \qquad \text{e} \qquad |\chi^{(2)}\rangle \in \mathbb{V}_2.$$

O produto tensorial de $\mathbb{V}_1$ e $\mathbb{V}_2$ é escrito

$$\mathbb{V} = \mathbb{V}_1 \otimes \mathbb{V}_2$$

e consiste num novo espaço vetorial $\mathbb{V}$ coberto pelo conjunto de pares de vetores

$$|\phi^{(1)}\rangle \otimes |\chi^{(2)}\rangle.$$

Qualquer par deste tipo é designado o “produto tensorial de $|\phi^{(1)}\rangle$ e $|\chi^{(2)}\rangle$.”

A notação seguinte é toda equivalente (diferentes autores usam uma ou outra)

$$|\phi^{(1)}\rangle \otimes |\chi^{(2)}\rangle \qquad \text{ou} \qquad |\phi^{(1)}\rangle|\chi^{(2)}\rangle \qquad \text{ou} \qquad |\phi^{(1)}\,\chi^{(2)}\rangle$$ (a minha)

Em particular, se

$$\{|u_1\rangle, \ldots, |u_{N_1}\rangle\} \text{ base ortonorm. de } \mathbb{V}_1 \quad \text{e} \quad \{|v_1\rangle, \ldots, |v_{N_2}\rangle\} \text{ base ortonorm. de } \mathbb{V}_2$$

então o conjunto de todos os pares

$$\{|u_i\rangle \otimes |v_j\rangle\}, \qquad i = 1, \ldots, N_1, \qquad j = 1, \ldots, N_2$$

é uma base ortonormal do espaço vetorial $\mathbb{V}$.

Produto tensorial de espaços vetoriais

O estado do sistema conjunto destas 2 partículas é descrito por:

- Um vetor $|\psi\rangle$ no espaço $\mathbb{V} = \mathbb{V}_1 \otimes \mathbb{V}_2$:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} C_{i,j} \, |u_i\rangle \otimes |v_j\rangle.$$

- A dimensão do espaço $\mathbb{V}$ é $N_1 \times N_2$.

Propriedades gerais do produto tensorial de dois vetores (regras práticas):

- Multiplicação por constantes:

$$\left[\lambda|\phi^{(1)}\rangle\right] \otimes |\chi^{(2)}\rangle = \lambda\left[|\phi^{(1)}\rangle \otimes |\chi^{(2)}\rangle\right] = |\phi^{(1)}\rangle \otimes \left[\lambda|\chi^{(2)}\rangle\right].$$

- Distributividade:

$$|\phi^{(1)}\rangle \otimes \left[|\chi_a^{(2)}\rangle + |\chi_b^{(2)}\rangle\right] = |\phi^{(1)}\rangle \otimes |\chi_a^{(2)}\rangle + |\phi^{(1)}\rangle \otimes |\chi_b^{(2)}\rangle.$$

- Produto interno em $\mathbb{V}$:

$$\langle \phi_a^{(1)} \; \chi_b^{(2)} | \phi_c^{(1)} \; \chi_d^{(2)} \rangle = \langle \phi_a^{(1)} | \phi_c^{(1)} \rangle \; \langle \chi_b^{(2)} | \chi_d^{(2)} \rangle.$$

- Se as bases de $\mathbb{V}_1$ e $\mathbb{V}_2$ forem ortonormais,

$$\langle u_i^{(1)} \; v_m^{(2)} | u_j^{(1)} \; v_n^{(2)} \rangle = \langle u_i^{(1)} | u_j^{(1)} \rangle \; \langle v_m^{(2)} | v_n^{(2)} \rangle = \delta_{ij}\delta_{mn}.$$

Produto tensorial de operadores

Partindo de

- um operador $\hat{A}^{(1)}$ definido em $\mathbb{V}_1$ (ex: $\hat{A}^{(1)} = \hat{X}^{(1)}$, posição da partícula 1);
- um operador $\hat{B}^{(2)}$ definido em $\mathbb{V}_2$ (ex: $\hat{B}^{(2)} = \hat{X}^{(2)}$, posição da partícula 2);

definimos o produto tensorial dos dois operadores como:

$$\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)} \qquad \longrightarrow \qquad \left[\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)}\right]\left[|\phi^{(1)}\rangle \otimes |\chi^{(2)}\rangle\right] = \left[\hat{A}^{(1)}|\phi^{(1)}\rangle\right] \otimes \left[\hat{B}^{(2)}|\chi^{(2)}\rangle\right]$$

Casos particulares são operadores que atuam apenas em $\mathbb{V}^{(1)}$ ou em $\mathbb{V}^{(2)}$:

$$\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{\mathbf{1}}^{(2)} \qquad \text{ou} \qquad \hat{\mathbf{1}}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)}.$$

Aplicando a definição geral a estes casos particulares:

$$\left[\hat{A}^{(1)} \otimes \hat{\mathbf{1}}^{(2)}\right]|\phi^{(1)}\rangle \otimes |\chi^{(2)}\rangle = \left[\hat{A}^{(1)}|\phi^{(1)}\rangle\right] \otimes \left[\hat{\mathbf{1}}^{(2)}|\chi^{(2)}\rangle\right] = \left[\hat{A}^{(1)}|\phi^{(1)}\rangle\right] \otimes |\chi^{(2)}\rangle,$$

e

$$\left[\hat{\mathbf{1}}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)}\right]|\phi^{(1)}\rangle \otimes |\chi^{(2)}\rangle = \left[\hat{\mathbf{1}}^{(1)}|\phi^{(1)}\rangle\right] \otimes \left[\hat{B}^{(2)}|\chi^{(2)}\rangle\right] = |\phi^{(1)}\rangle \otimes \left[\hat{B}^{(2)}|\chi^{(2)}\rangle\right].$$

Valores próprios de um produto tensorial de operadores

Uma classe importante são os operadores em $\mathbb{V} = \mathbb{V}^{(1)} \otimes \mathbb{V}^{(2)}$ do tipo

$$\hat{C} = \hat{A}^{(1)} \otimes \mathbf{1}^{(2)} + \hat{\mathbf{1}}^{(1)} \otimes \hat{B}^{(2)} \qquad (\hat{C} \in \mathbb{V}),$$

normalmente escritos apenas na forma simplificada (não rigorosa) como

$$\hat{C} = \hat{A}^{(1)} + \hat{B}^{(2)}.$$

Se a_m e b_n forem valores próprios de $\hat{A}$ e $\hat{B}$,

$$\hat{A}^{(1)}|\phi_m^{(1)}\rangle = a_m|\phi_m^{(1)}\rangle \qquad \text{e} \qquad \hat{B}^{(2)}|\chi_n^{(2)}\rangle = b_n|\chi_n^{(2)}\rangle,$$

então

$$\underbrace{\left[\hat{A}^{(1)} + \hat{B}^{(2)}\right]}_{\text{operador } \hat{C}}|\phi_m^{(1)}\,\chi_n^{(2)}\rangle = \left[\hat{A}^{(1)}|\phi_m^{(1)}\rangle\right] \otimes |\chi_n^{(2)}\rangle + |\phi_m^{(1)}\rangle \otimes \left[\hat{B}^{(2)}|\chi_n^{(2)}\rangle\right] = \underbrace{(a_m + b_n)}_{\text{valor próprio}}|\phi_m^{(1)}\,\chi_n^{(2)}\rangle.$$

Valores e vetores próprios de um operador $\hat{C} = \hat{A}^{(1)} + \hat{B}^{(2)}$

Os valores próprios são somas de valores próprios de $\hat{A}^{(1)}$ e de $\hat{B}^{(2)}$:

$$\hat{C} = \hat{A}^{(1)} + \hat{B}^{(2)} \qquad \longrightarrow \qquad \hat{C}\,|u_{mn}\rangle = c_{mn}\,|u_{mn}\rangle, \qquad c_{nm} = a_m + b_n$$

e os vetores próprios são produtos tensoriais de vetores próprios de $\hat{A}^{(1)}$ e $\hat{B}^{(2)}$:

$$|u_{mn}\rangle = |\phi_m^{(1)}\rangle \otimes |\chi_n^{(2)}\rangle.$$

Exemplo 1 – Espaço de estado de 2 partículas com spin 1/2

Usamos a base de $\hat{S}_z^{(1)}$ e $\hat{S}_z^{(2)}$ para definir a base do produto tensorial:

$$\mathbb{V}^{(1)}: \quad \text{base } \{|+\rangle_z,\ |-\rangle_z\} \qquad\qquad \mathbb{V}^{(2)}: \quad \text{base } \{|+\rangle_z,\ |-\rangle_z\}$$

$$\begin{aligned}
\mathbb{V} = \mathbb{V}^{(1)} \otimes \mathbb{V}^{(2)}: &\quad \text{base } \{|+\rangle \otimes |+\rangle,\ |+\rangle \otimes |-\rangle,\ |-\rangle \otimes |+\rangle,\ |-\rangle \otimes |-\rangle\} \\
\Leftrightarrow &\quad \{|++\rangle,\ |+-\rangle,\ |-+\rangle,\ |--\rangle\} \\
\Leftrightarrow &\quad \{|\uparrow\uparrow\rangle,\ |\uparrow\downarrow\rangle,\ |\downarrow\uparrow\rangle,\ |\downarrow\downarrow\rangle\} \qquad (\text{dimensão do espaço} = 2 \times 2 = 4)
\end{aligned}$$

Representação matricial de $\hat{S}_z^{(1)}$ nesta base:

$$\hat{S}_z^{(1)} = \hat{S}_z^{(1)} \otimes \mathbf{1}^{(2)}, \qquad \text{logo} \qquad \hat{S}_z^{(1)} \mapsto \frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Representação matricial do spin total segundo $\hat{\mathbf{z}}$:

$$\hat{S}_z = \hat{S}_z^{(1)} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \hat{S}_z^{(2)}, \qquad \text{logo} \qquad \hat{S}_z \mapsto \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Exemplo 2 – Entrelaçamento quântico (quantum entanglement))

Consideremos 2 partículas com spin $S = 1/2$, cuja base de $\mathbb{V} = \mathbb{V}^{(1)} \otimes \mathbb{V}^{(2)}$ é (exemplo anterior)

$$\{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\}$$

O estado

$$|\psi_A\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle + |\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle \otimes \Big[|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle\Big].$$

é claramente o produto tensorial de um estado de $\mathbb{V}^{(1)}$ e outro de $\mathbb{V}^{(2)}$:

$$|\psi_A\rangle = |\phi^{(1)}\rangle \otimes |\phi^{(2)}\rangle, \qquad \text{onde} \qquad |\phi^{(1)}\rangle \equiv |\uparrow\rangle, \quad |\phi^{(2)}\rangle \equiv |\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle.$$

Porém, o estado

$$|\psi_B\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle,$$

não o conseguimos escrever como um produto tensorial, ou seja

$$|\psi_B\rangle \neq |\phi^{(1)}\rangle \otimes |\phi^{(2)}\rangle.$$

Estados entrelaçados (entangled states)

Estados que pertencem ao espaço produto direto $\mathbb{V} = \mathbb{V}^{(1)} \otimes \mathbb{V}^{(2)}$, mas não são expressáveis como produto direto de um estado de $\mathbb{V}^{(1)}$ e outro de $\mathbb{V}^{(2)}$, como no exemplo de $|\psi_B\rangle$ acima.

Exemplo 3 – Graus de liberdade de posição e spin

Consideremos o caso de um eletrão (análogo para um protão ou neutrão):

- Graus de liberdade orbitais: $\mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}$. Espaço de estados orbital: $\mathbb{V}^{\text{orbital}} = \mathbb{V}^x \otimes \mathbb{V}^y \otimes \mathbb{V}^z$.
- Grau de liberdade de spin: $\boldsymbol{\mathcal{S}}$. Espaço de estados de spin: $\mathbb{V}^{\text{spin}} = \mathbb{S}^{\frac{1}{2}}$.

O espaço de estados completo desta partícula:

- compreende os graus de liberdade orbitais e de spin:

$$\mathbb{V} = \mathbb{V}_x \otimes \mathbb{V}_y \otimes \mathbb{V}_z \otimes \mathbb{S}^{\frac{1}{2}};$$

- tem como base natural o conjunto de todos os

$$|x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle \otimes |\pm\rangle_z;$$

- um estado genérico da partícula é expresso nesta base como

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma=\pm} \iiint dxdydz\, \Psi_\sigma(x,y,z)\, \underbrace{|x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle}_{|\boldsymbol{r}\rangle} \otimes |\sigma\rangle_z = \sum_{\sigma=\pm} \int d\boldsymbol{r}\, \Psi_\sigma(\boldsymbol{r})\, |\boldsymbol{r}\rangle \otimes |\sigma\rangle_z;$$

- esta expansão faz surgir e define a função de onda completa (orbital+spin):

$$\Psi_\sigma(\boldsymbol{r}).$$

É esta função de onda que permite responder à questão, por exemplo,

"*qual é a probabilidade de encontrar a partícula na região em torno de* $\boldsymbol{r}$ *com spin* σ *na direção* $\hat{\mathbf{z}}$?"

Aplicação na prática

O caso de potenciais 3D separáveis em coordenadas Cartesianas

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}^{(x)} + \hat{\mathrm{H}}^{(y)} + \hat{\mathrm{H}}^{(z)}$$

Exemplo 1 – Partícula livre em 3D (sem spin, coord. Cartesianas)

O espaço de estados de uma partícula sem spin em 3D (x, y, z):

- É o produto tensorial de 3 espaços equivalentes:

$$\mathbb{V} = \mathbb{V}^{(x)} \otimes \mathbb{V}^{(y)} \otimes \mathbb{V}^{(z)} \quad \xrightarrow{\text{base}} \quad \underbrace{|x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle \;\Leftrightarrow\; |x, y, z\rangle \;\Leftrightarrow\; |\boldsymbol{r}\rangle}_{\text{(notações equivalentes)}}$$

- Os kets $|x, y, z\rangle$ são, simultaneamente, vetores próprios de $\hat{\mathrm{X}}, \hat{\mathrm{Y}}, \hat{\mathrm{Z}}$:

$$\hat{\mathrm{X}}|x, y, z\rangle = x|x, y, z\rangle, \qquad \hat{\mathrm{Y}}|x, y, z\rangle = y|x, y, z\rangle, \qquad \hat{\mathrm{Z}}|x, y, z\rangle = z|x, y, z\rangle.$$

- Um estado genérico da partícula é especificado, nesta base, segundo (função de onda):

$$|\psi\rangle = \iiint dxdydz\ \psi(x, y, z)\ |x, y, z\rangle \quad \xrightarrow{\text{simplificando a notação}} \quad |\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}\ \psi(\boldsymbol{r})\ |\boldsymbol{r}\rangle.$$

Se a partícula for livre,

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathrm{P}}_x^2}{2M} + \frac{\hat{\mathrm{P}}_y^2}{2M} + \frac{\hat{\mathrm{P}}_z^2}{2M} = \hat{\mathrm{H}}^{(x)} + \hat{\mathrm{H}}^{(y)} + \hat{\mathrm{H}}^{(z)}$$

O Hamiltoniano $\hat{\mathrm{H}}$ é um operador separável, do tipo “$\hat{\mathrm{A}}^{(1)} + \hat{\mathrm{B}}^{(2)} + \ldots$” discutido atrás.

Exemplo 1 – Partícula livre em 3D (sem spin, coord. Cartesianas)

Passos para obter o espectro e autoestados deste Hamiltoniano $\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}^{(x)} + \hat{\mathrm{H}}^{(y)} + \hat{\mathrm{H}}^{(z)}$:

1. Determinamos os autoestados de cada $\hat{\mathrm{H}}^{(x,y,z)}$ individualmente:
$$\hat{\mathrm{H}}^{(x)}|\varphi_l^{(x)}\rangle = E_l^{(x)}|\varphi_l^{(x)}\rangle, \qquad \hat{\mathrm{H}}^{(y)}|\varphi_m^{(y)}\rangle = E_m^{(y)}|\varphi_m^{(y)}\rangle, \qquad \hat{\mathrm{H}}^{(z)}|\varphi_n^{(z)}\rangle = E_n^{(z)}|\varphi_n^{(z)}\rangle.$$

2. Os valores próprios de $\hat{\mathrm{H}}$ são:
$$E_{lmn} = E_l^{(x)} + E_m^{(y)} + E_n^{(z)} = \frac{p_l^2}{2M} + \frac{p_m^2}{2M} + \frac{p_n^2}{2M}, \qquad -\infty < p_{l,m,n} < +\infty.$$

3. Os autoestados correspondentes são os produtos tensoriais
$$|\psi_{lmn}\rangle \equiv |\varphi_l^{(x)}\rangle \otimes |\varphi_m^{(y)}\rangle \otimes |\varphi_n^{(z)}\rangle, \qquad \hat{\mathrm{H}}\,|\psi_{lmn}\rangle = E_{lmn}\,|\psi_{lmn}\rangle.$$

4. Na base de posição, as funções de onda correspondentes são produtos simples:
$$\psi_{lmn}(x,y,z) = \Big[\langle x| \otimes \langle y| \otimes \langle z|\Big]\Big[|\varphi_l^{(x)}\rangle \otimes |\varphi_m^{(y)}\rangle \otimes |\varphi_n^{(z)}\rangle\Big] = \varphi_l^{(x)}(x)\; \varphi_m^{(y)}(y)\; \varphi_n^{(z)}(z).$$

5. Como já conhecemos as funções próprias em 1D (L14-9,10), imediatamente escrevemos
$$\varphi_l^{(x)}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, e^{ip_l\, x/\hbar}, \quad \varphi_m^{(y)}(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, e^{ip_m\, y/\hbar}, \quad \varphi_n^{(z)}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, e^{ip_n\, z/\hbar}.$$

Geralmente, escrevemos de forma mais compacta (em resumo):
$$\psi_{\boldsymbol{p}}(x,y,z) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\, e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}, \qquad E_{\boldsymbol{p}} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2M}, \qquad \boldsymbol{p} \equiv (p_l, p_m, p_n), \quad \boldsymbol{r} \equiv (x,y,z).$$

Um poço de potencial infinito em 3D:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathrm{P}}_x^2}{2M} + \frac{\hat{\mathrm{P}}_y^2}{2M} + \frac{\hat{\mathrm{P}}_z^2}{2M} + V(\hat{\mathrm{X}}) + V(\hat{\mathrm{Y}}) + V(\hat{\mathrm{Z}})$$

onde

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a_x \\ \infty, & \text{restantes } x \end{cases}, \qquad V(y) = \begin{cases} 0, & 0 < y < a_y \\ \infty, & \text{restantes } y \end{cases}, \qquad V(z) = \begin{cases} 0, & 0 < z < a_z \\ \infty, & \text{restantes } z \end{cases}$$

O Hamiltoniano tem a mesma estrutura separável:

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}^{(x)} + \hat{\mathrm{H}}^{(y)} + \hat{\mathrm{H}}^{(z)}, \quad \text{onde} \quad \hat{\mathrm{H}}^{(x)} \equiv \frac{\hat{\mathrm{P}}_x^2}{2M} + V(\hat{\mathrm{X}}), \quad \hat{\mathrm{H}}^{(y)} \equiv \ldots, \quad \hat{\mathrm{H}}^{(z)} \equiv \ldots$$

Logo o procedimento é inteiramente análogo ao da partícula livre, obtendo-se neste caso:

- Espectro de energia:

$$E_{lmn} = E_l^{(x)} + E_m^{(y)} + E_n^{(z)} = \frac{\hbar^2\pi^2 l^2}{2Ma_x^2} + \frac{\hbar^2\pi^2 m^2}{2Ma_y^2} + \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2Ma_z^2} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2M}\left(\frac{l^2}{a_x^2} + \frac{m^2}{a_y^2} + \frac{n^2}{a_z^2}\right).$$

- Funções de onda associadas a cada autoestado de energia:

$$\varphi_{lmn}(\boldsymbol{r}) \equiv \varphi_l^{(x)}(x)\,\varphi_m^{(y)}(y)\,\varphi_n^{(z)}(z) = \sqrt{\frac{8}{a_x a_y a_z}}\,\sin\!\left(\frac{l\pi x}{a_x}\right)\sin\!\left(\frac{m\pi y}{a_y}\right)\sin\!\left(\frac{n\pi z}{a_z}\right).$$

Uma partícula sob ação de um potencial quadrático nas 3 direções espaciais:

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathrm{P}}_x^2}{2M} + \frac{\hat{\mathrm{P}}_y^2}{2M} + \frac{\hat{\mathrm{P}}_z^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2\hat{\mathrm{X}}^2 + \frac{1}{2}M\omega^2\hat{\mathrm{Y}}^2 + \frac{1}{2}M\omega^2\hat{\mathrm{Z}}^2 = \hat{\mathrm{H}}^{(x)} + \hat{\mathrm{H}}^{(y)} + \hat{\mathrm{H}}^{(z)},$$

onde cada $\hat{\mathrm{H}}^{(\alpha)}$ é uma "cópia" do oscilador harmónico em 1D:

$$\hat{\mathrm{H}}^{(x)} = \frac{\hat{\mathrm{P}}_x^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2\hat{\mathrm{X}}^2, \qquad \hat{\mathrm{H}}^{(y)} = \frac{\hat{\mathrm{P}}_y^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2\hat{\mathrm{Y}}^2, \qquad \hat{\mathrm{H}}^{(z)} = \ldots$$

Como $\hat{\mathrm{H}}$ é igualmente separável, a abordagem é a mesma dos exemplos anteriores.

- Espectro de energia:

$$E_{l,m,n} = E_l^{(x)} + E_m^{(y)} + E_n^{(z)} = \hbar\omega\left(l + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega\left(m + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(l + m + n + \frac{3}{2}\right).$$

- Funções de onda associadas a cada autoestado de energia:

$$\varphi_{lmn}(x,y,z) \equiv \varphi_l^{(x)}(x)\ \varphi_m^{(y)}(y)\ \varphi_n^{(z)}(z).$$

  onde $\varphi_l^{(x)}(x)$, etc. são as funções próprias do oscilador harmónico em 1D (ver L19-15).

Degenerescências

Uma novidade importante é que, apesar de o espectro do problema em 1D ser não-degenerado, no caso 2D e 3D já é degenerado. Exemplo: $E_{1,2,0} = E_{2,1,0} = 9\hbar\omega/2$, enquanto $\varphi_{1,2,0}(x,y,z)$ é ortogonal a $\varphi_{2,1,0}(x,y,z)$.

Resumo – sistemas quânticos compostos e produto tensorial

- Um sistema composto é qualquer um com mais de um grau de liberdade, como
  - 1 partícula sem spin no espaço 2D ou 3D;
  - 1 partícula com spin e graus de liberdade orbitais em qualquer dimensão;
  - qualquer sistema de várias partículas.
- O espaço de estados de tais sistemas consiste no produto tensorial de espaços individuais:

$$\mathbb{V} = \mathbb{V}^{(1)} \otimes \mathbb{V}^{(2)} \otimes \ldots$$

- Dada uma base ortonormal $\{|u_i^{(\alpha)}\rangle\}$ de cada $\mathbb{V}^{(\alpha)}$, uma base de $\mathbb{V}$ é o conjunto

$$|u_i^{(1)}\rangle \otimes |u_j^{(2)}\rangle \otimes \ldots \qquad \text{para todos os } i, j, \ldots$$

- Operadores definidos apenas em $\mathbb{V}^{(\alpha)}$ atuam segundo

$$\hat{\mathrm{A}}^{(\alpha)}|\phi^{(1)}\rangle \otimes |\phi^{(2)}\rangle \otimes \cdots = |\phi^{(1)}\rangle \otimes |\phi^{(2)}\rangle \otimes \cdots \otimes \hat{\mathrm{A}}^{(\alpha)}|\phi^{(\alpha)}\rangle \otimes |\phi^{(\alpha+1)}\rangle \otimes \ldots$$

- Um caso importante é o dos sistemas separáveis, em que $\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}^{(1)} + \hat{\mathrm{H}}^{(2)} + \ldots$:

$$E_{n_1,n_2,\ldots} = E_{n_1} + E_{n_2} + \ldots, \qquad |\phi_{n_1,n_2,\ldots}\rangle = |\phi_{n_1}^{(1)}\rangle \otimes |\phi_{n_2}^{(2)}\rangle \otimes \ldots$$

- No caso de potenciais 3D para os quais $\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{H}}^{(x)} + \hat{\mathrm{H}}^{(y)} + \hat{\mathrm{H}}^{(z)}$ o produto tensorial acima traduz-se no produto simples das FdO dos estados estacionários:

$$\phi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \phi_{n_x}^{(z)}(x)\ \phi_{n_y}^{(y)}(y)\ \phi_{n_z}^{(z)}(z).$$