Universidade Federal do Rio de Janeiro

Programa de Engenharia Química - PEQ/COPPE

COQ 875 - Química Quântica de Moléculas e Sólidos | 2025.2

Lista 01 - Fundamentos da Mecânica Quântica

Prof. Elvis Soares

Data de Entrega: 24/7/25

1. **Autovalores e autovetores:** Considere a matriz

$$A = \begin{pmatrix} 2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ \sqrt{2}/2 & 2 & \sqrt{2}/2 \\ 0 & \sqrt{2}/2 & 2 \end{pmatrix},$$

em uma certa base.

(a) Essa matriz é hermitiana?

Sim.

(b) Determine os autovalores da matriz A.

Autovalores: $\lambda = 1, 2, 3$

(c) Determine os autovetores normalizados da matriz A. Eles são ortogonais entre si?

Autovetores: $|\lambda = 1\rangle = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$, $|\lambda = 2\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$ e $|\lambda = 3\rangle = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$.

São ortogonais entre si.

(d) Verifique que $U^\dagger A U$ é diagonal, com U sendo a matriz de autovetores de A.

$$\hat{U} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \text{ tal que } U^\dagger A U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

2. **Spin e matrizes de Pauli:** Os operadores de spin para partículas de spin $1/2$ podem ser escritos como

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i$$

onde σ_i são denominadas as matrizes de Pauli, que numa determinada base podem ser escritas como

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

(a) Mostre que $\sigma_i^2 = 1$.

(b) Mostre que o comutador $[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z$.

(c) Determine os autovalores e autovetores normalizados de $\hat{S}_z$;

> Autovalores de $\hat{S}_z$: $\lambda = \pm\frac{\hbar}{2}$
>
> Autovetores de $\hat{S}_z$: $|\alpha_z\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e $|\beta_z\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ tal que $\hat{S}_z |\alpha_z\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha_z\rangle$ e $\hat{S}_z |\beta_z\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\beta_z\rangle$.

(d) Escreva os autovetores normalizados de $\hat{S}_x$ e $\hat{S}_y$ em termos dos autovetores da matriz $\hat{S}_z$.

> Autovalores de $\hat{S}_x$: $\lambda = \pm\frac{\hbar}{2}$
>
> Autovetores de $\hat{S}_x$: $|\alpha_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ e $|\beta_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ tal que $\hat{S}_x |\alpha_x\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha_x\rangle$ e $\hat{S}_x |\beta_x\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\beta_x\rangle$.

> Autovalores de $\hat{S}_y$: $\lambda = \pm\frac{\hbar}{2}$
>
> Autovetores de $\hat{S}_y$: $|\alpha_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$ e $|\beta_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$ tal que $\hat{S}_y |\alpha_y\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha_y\rangle$ e $\hat{S}_y |\beta_y\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\beta_y\rangle$.

(e) Determine os autovalores e autovetores de $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$;

> Operador: $\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
>
> Autovalores de $\hat{S}^2$: $\lambda = \frac{3}{4}\hbar^2$ (degenerado)
>
> Autovetores de $\hat{S}^2$: Como $[\hat{S}^2, \hat{S}_i] = 0$, podemos escolher qualquer par de autovetores de $\hat{S}_i$ como autovetores de $\hat{S}^2$. Geralmente, escolhemos $|\alpha_z\rangle$ e $|\beta_z\rangle$.

3. **Sistema de dois níveis:** O hamiltoniano de um sistema de dois níveis é dado por

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

como escrito na base do operador $\hat{S}_z$.

(a) Determine o comutador entre $\hat{H}$ e $\hat{S}_z$. Qual sua conclusão sobre as bases vetoriais utilizadas a partir dessa relação?

$$[\hat{H}, \hat{S}_z] = \frac{1}{4}\hbar^2\omega \begin{pmatrix} 0 & -2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$$

(b) Determine os autovalores e autovetores normalizados de $\hat{H}$ acima.

$$\text{Autovalores: } E = \pm\frac{1}{2}\hbar\omega$$

$$\text{Autovetores: } |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \text{ e } |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ tal que } \hat{H}\,|-\rangle = -\frac{1}{2}\hbar\omega\,|-\rangle \text{ e}$$

$$\hat{H}\,|+\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega\,|+\rangle.$$

(c) Sabendo que a condição inicial do vetor de estado seja representada por

$$|\psi(0)\rangle = |\alpha_z\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

determine o vetor de estado $|\psi(t)\rangle$ para qualquer instante de tempo posterior.

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\omega t/2}\,|-\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\omega t/2}\,|+\rangle \text{ ou de maneira mais compacta } |\psi(t)\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\omega t/2) \\ i\,\mathrm{sen}(\omega t/2) \end{pmatrix}$$

(d) Determine a probabilidade de se medir um dos autoestados de $\hat{H}$ para qualquer instante de tempo $t > 0$. Faça um gráfico da probabilidade como função do tempo para cada autoestado do hamiltoniano $\hat{H}$.

$$\text{Prob}(|-\rangle) = |\,\langle -|\psi(t)\rangle\,|^2 = \frac{1}{2}$$

$$\text{Prob}(|+\rangle) = |\,\langle +|\psi(t)\rangle\,|^2 = \frac{1}{2}$$

$$\text{tal que Prob}(|-\rangle) + \text{Prob}(|+\rangle) = 1.$$

(e) Agora, determine a probabilidade de se medir um dos autoestados do operador $\hat{S}_z$ para qualquer instante de tempo $t > 0$. Faça um gráfico da probabilidade como função do tempo para cada autoestado de $\hat{S}_z$.

$$\text{Prob}(|\alpha_z\rangle) = |\,\langle \alpha_z|\psi(t)\rangle\,|^2 = \cos^2(\omega t/2)$$

$$\text{Prob}(|\beta_z\rangle) = |\,\langle \beta_z|\psi(t)\rangle\,|^2 = \mathrm{sen}^2(\omega t/2)$$

$$\text{tal que Prob}(|\alpha_z\rangle) + \text{Prob}(|\beta_z\rangle) = 1.$$

(*Desafio*) Mostre que o hamiltoniano $\hat{H}$ e o operador de spin $\hat{S}_z$ podem ser escritos em notação de Dirac como sendo

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(|\beta_z\rangle\langle\alpha_z| + |\alpha_z\rangle\langle\beta_z|\right)$$

e

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \left(|\alpha_z\rangle \langle\alpha_z| - |\beta_z\rangle \langle\beta_z| \right)$$

e re-escreva os autovetores de $\hat{H}$ nessa notação.

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_z\rangle - |\beta_z\rangle) \text{ e } |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha_z\rangle + |\beta_z\rangle)$$

4. **Partícula na caixa unidimensional: (Seção 3-4 McQuarrie)** Consideremos o problema unidimensional de uma partícula confinada em um potencial do tipo

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0 \\ 0, & 0 \leq x \leq L \\ \infty, & x > L \end{cases}$$

Assumindo que os autoestados de energia desse sistema sejam dados pelas funções de onda

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ A_n \operatorname{sen}(k_n x), & 0 \leq x \leq L \\ 0, & x > L \end{cases}$$

onde $n = 1, 2, \ldots, \infty$.

(a) Usando as condições de contorno para $\psi_n(x)$, determine as constantes k_n;

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \text{ com } n = 1, 2, \ldots, \infty$$

(b) Usando a condição de normalização para $\psi_n(x)$, determine as constantes A_n.

$$A_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

(c) Usando a equação de Schrodinger, determine os autovalores de energia E_n.

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

(d) Mostre que os autoestados de energias distintas são ortogonais entre si, ou seja, $\int_0^a \psi_n^*(x)\psi_m(x)\mathrm{d}x = \delta_{nm}$.

(e) Determine os seguintes valores esperados $\langle x\rangle$, $\langle x^2\rangle$, $\langle p\rangle$ e $\langle p^2\rangle$.

$$\langle x\rangle = \frac{L}{2} \text{ e } \langle x^2\rangle = \frac{L^2}{3} - \frac{L^2}{2n^2\pi^2}$$

$$\langle p\rangle = 0 \text{ e } \langle p^2\rangle = \hbar^2 k_n^2$$