Revisão de Mecânica Quântica

Aula do MNPEF - Polo 41

Evy A. Salcedo Torres

24 de fevereiro de 2025

Outra notação

As funções de onda são vetores do chamado espaço de Hilbert $\mathscr{L}$. Os vetores desse espaço vetorial são funções complexas definidas no intervalo $[a,\ b]$ as quais são funções de quadrado integrável, isto é, a integral que representa o produto interno

$$\mid \psi \mid^2 = \int_a^b \mid \Psi(x) \mid^2 \, dx = \int_a^b \psi^*(x)\psi(x)\, dx,$$

resulta em um valor finito.

Uma representação desses vetores foi introduzida por P. M. Dirac,

$$|\psi_i\rangle \in \mathscr{L}$$

onde

$$(|\psi_i\rangle)^* = \langle\psi_i|$$

onde o produto internos é escrito como

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \langle\psi_j|\psi_i\rangle$$

Nesta notação fica claro que um vetor admite uma fase arbitraria

$$\left.\begin{array}{ccc} |\psi_j\rangle & \longrightarrow & e^{i\delta}\,|\psi_j\rangle \\ \langle\psi_k| & \longrightarrow & \langle\psi_k|\,e^{-i\delta} \end{array}\right\} \quad \langle\psi_k|e^{-i\delta}e^{i\delta}|\psi_j\rangle = \langle\psi_k|\psi_j\rangle$$

Podemos afirmar que o estado de uma partícula é representado por um ψ e a amplitude de probabilidade, para um partícula no estado $|\psi\rangle$ ser encontrada no estado $\langle\phi|$ é dada por

$$P = \langle\psi|\phi\rangle$$

Outra notação

Suponha que $\hat{A}$ seja o operador que representa o observável A que ao ser realizada uma medida a_1, a_2, a_3, ... A representação quântica geral de um estado é expressado na forma do vetor $|\psi\rangle$, pode ser escrito como uma superposição $|a_1\rangle$, $|a_2\rangle$, $|a_3\rangle, \ldots$ que resulta de uma medida, isto é

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= c_1 |a_1\rangle + c_2 |a_2\rangle + c_3 |a_3\rangle + \ldots \\ &= \sum_n c_n |a_n\rangle \end{aligned}$$

igualmente

$$\langle\psi| = \sum_n c_n^* \langle a_n|$$

note que

$$c_n = \langle a_n|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} a^*(x)\psi(x)\,dx$$

que corresponde probabilidade de se obter a_n se é realizada uma medida de A estando a partícula/sistema no estado $\langle\psi|$

Esperamos que

$$\langle a_i|a_j\rangle = \begin{cases} 0 & \text{se} \quad i \neq j \\ 1 & \text{se} \quad i = j \end{cases}$$

Note que

$$\begin{aligned} \langle a_i|\psi\rangle &= \langle a_i| \left(\sum_j c_j |a_j\rangle \right) \\ &= \sum_j c_j \langle a_i|a_j\rangle \\ &= \sum_j c_j \delta_{ij} \\ &= c_i \end{aligned}$$

de forma que

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_j c_j |a_j\rangle \\ &= \sum_j (\langle a_j|\psi\rangle) |a_j\rangle \\ &= \sum_j |a_j\rangle \langle a_j|\psi\rangle \end{aligned}$$

Como $\langle\psi|\psi\rangle = 1$

$$\begin{aligned} 1 &= \left(\sum_i c_i^* \langle a_i| \right) \left(\sum_j c_j |a_j\rangle \right) \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} \\ &= \sum_i |\, c_i \,|^2 \end{aligned}$$

Outra notação

Se é realizada uma medida de $\hat{A}$, o valore médio de um observável A para uma partícula no estado $\langle\psi|$ é dada por

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle}$$
$$= \sqrt{\langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle \langle A \rangle + \langle A \rangle^2}$$
$$= \sqrt{\langle A^2 \rangle - A\rangle^2}$$

onde $\langle A^2 \rangle = \sum_n \mid c_i \mid^2 a_i^2$

No caso de trabalharmos com variáveis contínuas, como a posição, as somas devem ser expressadas como integrais, por exemplo

$$\langle\psi| = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, |x\rangle \langle x|\psi\rangle$$

contudo, é verdade que se satisfaz

$$\hat{x} \, |x\rangle = x \, |x\rangle$$

A translação da posição de uma partícula é dada por

$$\hat{T}(a) \, |x\rangle = |x + a\rangle$$

Uma translação finita resulta da aplicação de um número infinito de translações infinitesimais

$$\hat{T}(a) = \lim_{N \to \infty} \left[1 - \left(\frac{i}{\hbar} \right) \hat{p}_x \left(\frac{a}{N} \right) \right]^N$$
$$= \exp\left(-\frac{i\hat{p}_x}{\hbar} a \right)$$
$$= \left[1 - \frac{i\hat{p}_x a}{\hbar} + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\hat{p}_x a}{\hbar} \right)^2 + \cdots \right]$$

No caso de um deslocamento infinitesimal δx

$$\hat{T}(\delta x) \, |\psi\rangle = \int dx \, |x + \delta x\rangle \, \langle x|\psi\rangle$$
$$= \int dx' \, |x'\rangle \, \langle x' - \delta x'|\psi\rangle$$

onde foi feita a mudança de variáveis $x' = x + \delta x$. Como $\langle x' - \delta x'|\psi\rangle = \psi\left(x' - \delta x'\right)$, expandindo em série de Taylor ao redor de x' até primeira ordem

$$\psi\left(x' - \delta x'\right) = \psi\left(x'\right) - \delta x \frac{\partial}{\partial x'} \psi\left(x'\right)$$
$$= \langle x'|\psi\rangle - \delta x \frac{\partial}{\partial x'} \langle x'|\psi\rangle$$

substituindo

$$\hat{T}(\delta x) \, |\psi\rangle = \int dx' \, |x'\rangle \left(\langle x'|\psi\rangle - \delta x \frac{\partial}{\partial x'} \langle x'|\psi\rangle \right)$$

como, da definição de translação finita sabemos que $(N = 1)$

Outra notação

$$\hat{T}(\delta x)\,|\psi\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar}\hat{p}_x\delta x\right)|\psi\rangle$$

assim, por comparação

$$\frac{i}{\hbar}\hat{p}_x\,|\psi\rangle = \int dx'\,|x'\rangle\,\frac{\partial}{\partial x'}\,\langle x'|\psi\rangle$$

$$\langle x|p_x|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\int dx'\,\langle x|x'\rangle\,\frac{\partial}{\partial x'}\,\langle x'|\psi\rangle$$

$$\langle x|p_x|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\int \delta(x-x')\frac{\partial}{\partial x'}\,\langle x'|\psi\rangle$$

$$\langle x|p_x|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\,\langle x|\psi\rangle$$

se escolhemos o estado $\langle\psi| = \langle x'|$, então

$$\langle x|p_x|x'\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\,\langle x|x'\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\delta(x-x')$$

ou, calculamos o produto interno

$$\begin{aligned}\langle p_x\rangle &= \langle\psi|p_x|\psi\rangle \\ &= \frac{\hbar}{i}\int dx'\,\langle\psi|x'\rangle\,\frac{\partial}{\partial x'}\,\langle x'|\psi\rangle \\ &= \frac{\hbar}{i}\int dx'\psi(x')\frac{\partial}{\partial x'}\psi(x')\end{aligned}$$

$$\langle p_x\rangle = \frac{\hbar}{i}\int dx\psi(x)\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)$$

onde mudamos de variável. De todo o anterior podemos inferir que o operador momento é dado por

$$\hat{p}\xrightarrow[\text{na base } x]{}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

Além da base das posições, temos a base dos momentos, nesse caso

$$|\psi\rangle = \int dp\,|p\rangle\,\langle p|\psi\rangle$$

e, igualmente é válido que

$$\hat{p}_x\,|p\rangle = p\,|p\rangle$$

utilizando o operador momento, na base das posições

$$\begin{aligned}\langle x|p_x|p\rangle &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\,\langle x|p\rangle \\ p\,\langle x|p\rangle &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\,\langle x|p\rangle \\ \frac{d\,\langle x|p\rangle}{\langle x|p\rangle} &= \frac{ip}{\hbar}dx \\ \langle x|p\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left(\frac{i\,px}{\hbar}\right)\end{aligned}$$

expressão já normalizada

Outra notação

O resultado final

$$\langle p|\psi\rangle = \int dx\, \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle$$
$$= \int dx \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i\, px}{\hbar}\right) \langle x|\psi\rangle$$
$$\langle x|\psi\rangle = \int dp\, \langle x|p\rangle \langle p|\psi\rangle$$
$$= \int dp \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{i\, px}{\hbar}\right) \langle p|\psi\rangle$$

no qual mostra que $\langle p|\psi\rangle$ e $\langle x|\psi\rangle$ correspondem a uma par de transformadas de Fourier.
Similarmente podemos definir a evolução de um estado é descrito por

$$\hat{U}(t)\,|\psi(0)\rangle = |\psi(t)\rangle$$

sendo $\hat{U}(t)$ o operador de evolução temporal.

$$\hat{U}(dt) = 1 - \frac{\hat{H}}{\hbar} dt$$

Pode ser demostrado que

$$\hat{U}(t) = \exp\left(-\frac{\hat{H}}{\hbar} t\right)$$

$$\hat{U}(t) = \left[1 - \frac{\hat{H}t}{\hbar} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right)^2 + \cdots\right]$$

sendo o operador $\hat{H}$ é o gerador de translação temporal. De fato, verifica-se que $\hat{H}$ é o operador energia (independente do tempo), pelo que é de se esperar

$$\hat{H}\,|E\rangle = E\,|E\rangle$$

se supomos que $|\psi(0)\rangle = |E\rangle$, então

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{\hat{H}}{\hbar} t\right) |\psi(0)\rangle$$
$$= \exp\left(-\frac{\hat{H}}{\hbar} t\right) |E\rangle$$
$$= \exp\left(-\frac{E}{\hbar} t\right) |E\rangle$$

O operador Hamiltoniano é definido como

$$\hat{H}\,|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}\,|\psi(t)\rangle$$
$$\langle x|\hat{H}|\psi(t)\rangle = \langle x| \left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(\hat{x})\right] |\psi(t)\rangle$$
$$= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right] \langle x|\psi(t)\rangle$$

Outra notação

onde usamos $\langle x| V(\hat{x}) = \langle x| V(x)$ e como $\psi(x,t) = \langle x|\psi(t)\rangle$, então se obtêm

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\psi(x,t) = i\hbar\frac{d}{dt}\psi(x,t)$$

se escolhemos um estado $\psi(t)$ como sendo um autoestado de energia, isto é $|\psi(t)\rangle = |E\rangle\, e^{-iEt/\hbar}$, então

$$\psi_E(x,t) = \langle x|E\rangle\, e^{-iEt/\hbar}$$

de forma que a equação de Schrödinger assume a forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\langle x|E\rangle\, e^{-iEt/\hbar} = E\,\langle x|E\rangle\, e^{-iEt/\hbar}$$

Esta equação também resulta da projeção a equação de autovalor de energia

$$\hat{H}\,|E\rangle = E\,|E\rangle$$

dentro do espaço das posições

$$\langle x|\hat{H}|E\rangle = E\,\langle x|E\rangle$$

como $\psi_E(x) = \langle x|E\rangle$ e removendo o subíndice

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

Oscilador Harmônico

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}$$

mantendo que $\left[\hat{x},\, \hat{H}\right] = i\hbar$. Usando

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega}\hat{p}_x\right)$$

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega}\hat{p}_x\right)$$

que são os operadores de criação e destruição, os quais verificam $\left[\hat{a},\, \hat{a}^\dagger\right] = 1$. Invertendo essa definição, obtemos

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right)$$

$$\hat{p}_x = -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}\left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right)$$

A partir disso

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \frac{1}{2}\right)$$

Outra notação

defini-se o operador número, $\hat{N} = \hat{a} + \hat{a}^\dagger$, o qual tem um auto vetor $|n\rangle$ e verifica

$$\hat{N}\,|n\rangle = n\,|n\rangle\,, \quad \left[\hat{N},\,\hat{a}\right] = -\hat{a}, \quad \left[\hat{N},\,\hat{a}^\dagger\right] = \hat{a}^\dagger$$

pode-se verificar que

$$\hat{N}\left(\hat{a}^\dagger\,|n\rangle\right) = (n+1)\left(\hat{a}^\dagger\,|n\rangle\right)$$
$$\Rightarrow \hat{a}^\dagger\,|n\rangle = \sqrt{n+1}\;|n+1\rangle$$

$$\hat{N}\left(\hat{a}\,|n\rangle\right) = (n-1)\left(\hat{a}\,|n\rangle\right)$$
$$\Rightarrow \hat{a}\,|n\rangle = \sqrt{n}\;|n-1\rangle$$

(os autovalores tem esses valores devidos à normalização) o que vai resultar em que

$$|n\rangle = \frac{\left(\hat{a}^\dagger\right)^n}{\sqrt{n!}}\;|0\rangle$$

substituindo no Hamiltoniano e aplicando sobre os vetores de $|n\rangle$

$$\begin{aligned}\hat{H}\,|n\rangle &= \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right)|n\rangle \\ &= \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)|n\rangle \\ &= E_n\,|n\rangle \qquad\qquad n = 0, 1, 2, \cdots\end{aligned}$$

Simetria de traslação e rotação

$$|\mathbf{r}\rangle = |x, y, z\rangle$$
$$\hat{x}\,|\mathbf{r}\rangle = x\,|\mathbf{r}\rangle\,, \quad \hat{y}\,|\mathbf{r}\rangle = y\,|\mathbf{r}\rangle\,, \quad \hat{z}\,|\mathbf{r}\rangle = z\,|\mathbf{r}\rangle$$

$$\begin{aligned}|\psi\rangle &= \iiint dxdydz\,|x, y, z\rangle\,\langle x, y, z|\psi\rangle \\ &= \iiint d^3r\,|\mathbf{r}\rangle\,\langle\mathbf{r}|\psi\rangle\end{aligned}$$

onde

$$[\hat{p}_x,\,\hat{p}_y] = 0, \qquad [\hat{x}_i,\,\hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$$
$$\hat{T}(\mathbf{a}) = e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{a}}/\hbar}$$

Os geradores de translação são, de fato, os operadores momento linear

$$|\mathbf{p}\rangle = |p_x, p_y, p_z\rangle$$
$$\hat{p}_x\,|\mathbf{p}\rangle = p_x\,|\mathbf{p}\rangle\,, \quad \hat{p}_y\,|\mathbf{p}\rangle = p_y\,|\mathbf{p}\rangle\,, \quad \hat{p}_z\,|\mathbf{p}\rangle = p_z\,|\mathbf{p}\rangle$$

A representação do momento linear na base das posições

$$\langle\mathbf{r}|\hat{\mathbf{p}}|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}\,\langle\mathbf{r}|\psi\rangle$$

Outra notação

Escolhendo $|\psi\rangle = |\mathbf{p}\rangle$

$$\langle \mathbf{r}|\hat{\mathbf{p}}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{r}}/\hbar}$$

Consideremos, agora, um Hamiltoniano que descreve a interação de dois corpos

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + V\left(|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2|\right)$$

uma notação que deve conhecer-se

$$|\hat{\mathbf{r}}_1,\, \hat{\mathbf{r}}_2\rangle = |\hat{\mathbf{r}}_1\rangle \otimes |\hat{\mathbf{r}}_2\rangle$$

passando para o sistema centro de massas

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{r}} &= \hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2 \\
\mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \\
M &= m_1 + m_2 \\
\hat{\mathbf{R}} &= \frac{m_1\hat{\mathbf{r}}_1 + m_2\hat{\mathbf{r}}_2}{m_1 + m_2} \\
\hat{\mathbf{P}} &= \hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2 \\
\hat{\mathbf{p}} &= \frac{m_2\hat{\mathbf{p}}_1 + m_1\hat{\mathbf{p}}_2}{m_1 + m_2}
\end{aligned}$$

assim

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V\left(|\hat{\mathbf{r}}|\right)$$

disso

$$\hat{H}_{cm} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M}, \qquad \hat{H}_{rel} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V\left(|\hat{\mathbf{r}}|\right)$$

como esse operadores comutam um com outro, eles possuem auto estado em comum

$$\begin{aligned}
\hat{H}\,|E_{cm},\, E_{rel}\rangle &= \left(\hat{H}_{cm} + \hat{H}_{rel}\right)|E_{cm},\, E_{rel}\rangle \\
&= \left(E_{cm} + E_{rel}\right)|E_{cm},\, E_{rel}\rangle
\end{aligned}$$

Dada a simetria do problema que esperamos tratar, $V(r)$ é invariante frente uma rotação. Definimos o operador de rotação infinitesimal

$$\hat{R}\left(d\phi\,\mathbf{k}\right) = 1 - \frac{i}{\hbar}\hat{L}_z\,d\phi$$

$$\begin{aligned}
[L_z,\, \hat{p}_x] &= i\hbar\hat{p}_y, \quad [L_z,\, \hat{p}_y] = -i\hbar\hat{p}_x, \\
[L_z,\, \hat{p}_z] &= 0, \quad \left[L_z,\, \hat{\mathbf{p}}^2\right] = 0 \\
[L_z,\, \hat{x}] &= i\hbar\hat{y}, \quad [L_z,\, \hat{y}] = -i\hbar\hat{x}, \\
[L_z,\, \hat{z}] &= 0, \quad \left[L_z,\, \hat{\mathbf{r}}^2\right] = 0
\end{aligned}$$

Outra notação

Aproveitando a simetria, resulta interessante mudar de coordenadas

$$|x, y, z\rangle = |r, \theta, \phi\rangle$$

onde é obvio

$$\hat{R}\left(d\phi\,\mathbf{k}\right)|r, \theta, \phi\rangle = |r, \theta, \phi + d\phi\rangle$$

assim

$$\begin{aligned}\hat{R}\left(d\phi\,\mathbf{k}\right)\ V\left(|\hat{\mathbf{r}}|\right)\ |r, \theta, \phi\rangle &= \hat{R}\left(d\phi\,\mathbf{k}\right)V(r)\,|r, \theta, \phi\rangle \\ &= V(r)\,|r, \theta, \phi + d\phi\rangle \\ &= V\left(|\hat{\mathbf{r}}|\right)\ \hat{R}\left(d\phi\,\mathbf{k}\right)|r, \theta, \phi\rangle\end{aligned}$$

de forma que $V\left(|\hat{\mathbf{r}}|\right)$ e $\hat{R}$ comutam devido a que um só afeta a parte radial e outro a parte angular

$$\left[\hat{H},\, \hat{L}_x\right] = \left[\hat{H},\, \hat{L}_y\right] = \left[\hat{H},\, \hat{L}_z\right] = 0$$

$$\left[\hat{L}_i,\, \hat{L}_j\right] = i\hbar\sum_{k=1}^{3}\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k, \quad \hat{L}_i = \sum_{j=1}^{3}\sum_{k=1}^{3}\varepsilon_{ijk}\hat{x}_j\hat{p}_k$$

Por tanto, podemos pensar em um conjunto de auto estado simultâneos de $\hat{H}$ e $\hat{\mathbf{L}}^2$ e uma das componentes de L que denomina-se $\hat{L}_z$, chamaremos esses auto estados de $|E,\, l,\, m\rangle$

pode se verificar,

$$\begin{aligned}\hat{H}\,|E,\, l,\, m\rangle &= E\,|E,\, l,\, m\rangle \\ \hat{\mathbf{L}}^2\,|E,\, l,\, m\rangle &= l\,(l+1)\,\hbar^2\,|E,\, l,\, m\rangle \\ \hat{L}_z\,|E,\, l,\, m\rangle &= m\hbar\,|E,\, l,\, m\rangle\end{aligned}$$

O Hamiltoniano $\hat{H}_{rel}$ pode ser reescrito em termos de $\hat{\mathbf{L}}^2$, usando

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{\mathbf{r}}^2\hat{\mathbf{p}}^2 - \left(\hat{\mathbf{r}}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)^2 + i\hbar\hat{\mathbf{r}}\cdot\hat{\mathbf{p}}$$

Vamos aplicar o operador momento à função $|\psi\rangle$ e expressar na base das posições,

$$\begin{aligned}\langle\hat{\mathbf{r}}|\hat{\mathbf{r}}^2\hat{\mathbf{p}}^2|\psi\rangle = \langle\hat{\mathbf{r}}|\left(\hat{\mathbf{r}}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)^2|\psi\rangle - i\hbar\,\langle\hat{\mathbf{r}}|\hat{\mathbf{r}}\cdot\hat{\mathbf{p}}|\psi\rangle \\ + \langle\hat{\mathbf{r}}|\hat{\mathbf{L}}^2|\psi\rangle\end{aligned}$$

analisando cada termo

$$\begin{aligned}\langle\hat{\mathbf{r}}|\hat{\mathbf{r}}^2\hat{\mathbf{p}}^2|\psi\rangle &= r^2\,\langle\hat{\mathbf{r}}|\hat{\mathbf{p}}^2|\psi\rangle \\ \langle\hat{\mathbf{r}}|\hat{\mathbf{r}}\cdot\hat{\mathbf{p}}|\psi\rangle &= \mathbf{r}\cdot\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}\,\langle\mathbf{r}|\psi\rangle \\ &= \frac{\hbar}{i}\,r\,\frac{\partial}{\partial r}\,\langle\mathbf{r}|\psi\rangle \\ \langle\hat{\mathbf{r}}|\left(\hat{\mathbf{r}}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right)^2|\psi\rangle &= -\hbar^2\,r\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r\,\frac{\partial}{\partial r}\right)\langle\mathbf{r}|\psi\rangle\end{aligned}$$

Outra notação

Como

$$\hat{H}_{rel} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V\left(|\hat{\mathbf{r}}|\right)$$

onde, o primeiro termo pode ser modificado

$$\left\langle \mathbf{r} \left| \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} \right| \psi \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)\langle \mathbf{r}|\psi\rangle + \frac{\langle \hat{\mathbf{r}}|\hat{\mathbf{L}}^2|\psi\rangle}{2\mu r^2}$$

assim, o operador Hamiltoniano

$$\langle \mathbf{r}|\hat{H}|\psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)\langle \mathbf{r}|\psi\rangle + \frac{\langle \hat{\mathbf{r}}|\hat{\mathbf{L}}^2|\psi\rangle}{2\mu r^2} + \langle \mathbf{r}|V\left(|\hat{\mathbf{r}}|\right)|\psi\rangle$$

Esta expressão têm duas partes, uma parte é a energia cinética de rotação $\hat{\mathbf{L}}^2/2I$, onde $I = \mu r^2$ é o momento de inercia e o outro termo é a parte radial:

$$\langle \mathbf{r}|\hat{p}_r^2|\psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)$$

de onde

$$\hat{p}_r \to \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)$$

usando $|\psi\rangle = |E,\, l,\, m\rangle$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{l(l+1)\hbar}{2\mu r^2} + V(r)\right]\langle \mathbf{r}|E,\, l,\, m\rangle = E\,\langle \mathbf{r}|E,\, l,\, m\rangle$$