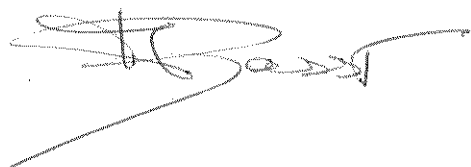


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à  
relação final da Tese defendida  
por Elisabete Suto e aprovada  
pela Comissão Julgadora.

24/03/87



TRANSFORMAÇÃO DE CONTATO:

UM MÉTODO ALTERNATIVO NA TEORIA DE PERTURBAÇÃO

Elisabete Suto

Tese de Mestrado

Orientador: Prof.Dr. Adalberto B.M.S.Bassi

Campinas - 1987

.....
.....
.....
.....
.....
.....

À minha mãe Anunciata,  
aos meus irmãos  
Luis, Osvaldo, Míriam e Marisa  
e aos sobrinhos  
Géssica, Ciro, Cinthya e Bruna

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Adalberto B.M.S. Bassi, pela orientação e amizade.

Aos diretores e professores do Instituto de Química, pelas oportunidades concedidas durante a realização deste trabalho.

Aos amigos Márcia, João Bosco e Omar, pela colaboração durante o desenrolar desta tese.

À Profª Connie, pelo apoio e incentivo.

Aos meus amigos Paolo, Moita, Romeu e Benício, pelo excelente ambiente de trabalho.

Às minhas amigas Eliana, Susanne, Mércia, Sônia, Rosângela, Adriana, Simone e Kyoko, pela amizade dedicada.

À todos os amigos que fiz durante o curso de pós-graduação, que direta ou indiretamente colaboraram comigo neste trabalho.

À Valda, pelo excelente trabalho datilográfico.

À CAPES e CNPq, pelas bolsas concedidas.

"... o infinitamente grande  
repousa na energia combinada  
do infinitamente pequeno, e  
ambos se equivalem em grandeza  
diante do Infinito".

Jardineiro

## ÍNDICE

	pag.
RESUMO .....	iii
ABSTRACT .....	iv
CAPÍTULO 1	
Introdução .....	1
CAPÍTULO 2	
A Transformação de Contato .....	7
2.1. Introdução .....	7
2.2. Representação e Notação .....	9
2.3. A transformação de contato e as transformações canônicas de representação e de variáveis .....	15
2.4. A transformação de contato aplicada à função hamiltoniana .....	22
2.5. A transformação de contato aplicada ao oscila- dor anarmônico .....	29
2.6. Transformações de contato consecutivas .....	41
CAPÍTULO 3	
Aplicação do Método da Transformação de Contato pa- ra o Cálculo da Energia Vibracional de uma Molécula Diatômica, com Aproximação até Segunda Ordem .....	46
3.1. Introdução .....	46
3.2. Tratamento mecânico-quântico da molécula diatô- mica: a aproximação de ordem zero .....	47
3.3. Cálculo da energia de segunda ordem de uma molé- cula diatômica: método de Rayleigh-Schrodinger ....	56
3.4. Cálculo da energia de segunda ordem de uma molé- cula diatômica: método da transformação de con- tato .....	63

CAPÍTULO 4	
Conclusão .....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70
APÊNDICE 1	
Expansão em série de Taylor de uma função de duas variáveis não comutativas .....	73
APÊNDICE 2	
Expansão em série do comutador de dois polinômios em $q$ e $p$ .....	77
APÊNDICE 3	
Equações diferenciais parciais de primeira ordem .....	81
APÊNDICE 4	
Soluções de equação diferencial para o oscilador anarmônico .....	94
APÊNDICE 5	
Função hipergeométrica .....	105
APÊNDICE 6	
Representação matricial de monômios $\{F^r (F^+)S\}$ na ba- se das autofunções do oscilador harmônico .....	108
APÊNDICE 7	
Representação matricial de monômios $\{p^r q^s\}$ na base das autofunções do oscilador harmônico .....	118

## RESUMO

Título: Transformação de Contato: um método alternativo na teoria de perturbação

Autora: Elisabete Suto

Orientador: Prof.Dr. Adalberto B.M.S. Bassi

Instituição: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154

13081-Campinas-SP

A possibilidade de se obter espectros cada vez mais finos, devida ao grande desenvolvimento experimental dos últimos anos, nos estimula a desenvolver métodos para cálculos teóricos cada vez mais acurados, sendo a transformação de contato uma das melhores ferramentas de que se dispõe atualmente para este fim. Também chamada de transformação unitária de operadores ou transformação de Van Vleck, a transformação de contato possibilita uma análise teórica detalhada das interações no espectro roto-vibracional de moléculas poliatômicas, tornando o desenvolvimento eventual de expressões para coeficientes de interação roto-vibracionais de quarta ordem, em termos de constantes moleculares fundamentais, mais praticável. Ela é também conveniente quando se deseja determinar de que forma certos parâmetros espectroscópicos agem sobre transições, intensidades de bandas, etc., mesmo no caso de outro método ser mais favorável em termos de tempo computacional. O estudo do método da transformação de contato traz muitos benefícios à pesquisa teórica da espectroscopia, pois permite a análise de interações que normalmente não são possíveis por métodos de perturbação comuns.

Neste estudo, reexaminou-se o formalismo básico da técnica da transformação de contato aplicada a funções das variáveis dinâmicas  $p$  e  $q$  e desenvolveu-se equações para o cálculo da energia vibracional de moléculas diatômicas.

## CAPÍTULO 1

### Introdução

Em 1930, Dirac<sup>(1)</sup> já dizia que as leis físicas básicas, necessárias para resolver os problemas da física e da química, já eram todas conhecidas. Então, em princípio, seria possível prever todas as propriedades físicas e químicas da matéria, por métodos matemáticos. Infelizmente, os problemas matemáticos que precisam ser solucionados são extremamente difíceis. Uma das técnicas mais poderosas e flexíveis para atacar os problemas que aparecem em mecânica quântica é, como se sabe, a teoria da perturbação. A característica essencial dos métodos de perturbação é que começam com uma solução aproximada do problema e continuam com o cálculo de uma série de correções, que visam a melhorar esta aproximação. O sucesso de tais cálculos depende parcialmente da paciência e energia do calculador, bem como de sua habilidade em encontrar um ponto de partida feliz. As aproximações sucessivas podem não convergir para uma solução exata do problema, mas em geral poucas correções produzem uma apreciável melhora nas funções de onda iniciais. Entretanto, os métodos de perturbação comumente utilizados na mecânica quântica são, em geral, extremamente trabalhosos, especialmente quando se tem estados degenerados e deseja-se aproximações de alta ordem. Foi esta a razão que, historicamente, levou à utilização da técnica da transformação de contato como um método de perturbação alternativo, aplicado à teoria quântica do oscilador anarmônico. Este trabalho foi feito originalmente por Thomas, Shaffer e Nielsen<sup>(2-8)</sup>, na década de 40, mas já era bem conhecida a aplicação desta técnica a problemas de multicorpos, na mecânica



clássica e seu uso na astronomia dinâmica. Aliás, a transformação de contato mecânico-quântica foi proposta inicialmente por Van Vleck<sup>(9)</sup>, em 1929. Na década de 40, foi desenvolvido um formalismo para a aplicação da transformação de contato ao cálculo de correções de segunda ordem na energia roto-vibracional de moléculas poliatômicas. Dentre estes trabalhos, destacam-se o de Thomas<sup>(5,6)</sup>, que descreve a transformação de contato aplicada ao problema mecânico-quântico do oscilador anarmônico, o de Herman e Shaffer<sup>(7)</sup>, em que os autores tabelam funções de transformação para diversos termos que aparecem na hamiltoniana de primeira ordem do oscilador e, principalmente a revisão de Nielsen<sup>(8)</sup>. Esta última fornece a base para o desenvolvimento do formalismo que melhor adapta a transformação de contato à hamiltoniana de qualquer sistema molecular e aplica esta transformação ao cálculo das energias de segunda ordem, abrindo caminho para cálculos de ordem maior.

O avanço tecnológico permitiu a obtenção de espectros de melhor resolução, obrigando os pesquisadores a aperfeiçoar seus cálculos teóricos. Então, na década de 50, surgem vários artigos em que, utilizando a transformação de contato de forma sucessiva na hamiltoniana do sistema, os autores conseguem avaliar perturbações de terceira e até quarta ordem na energia roto-vibracional de moléculas poliatômicas. Amat, Goldsmith e Nielsen<sup>(10-12)</sup> são os responsáveis por este formalismo. Entretanto, o grande número de termos, resultante da aplicação sucessiva da transformação de contato à hamiltoniana, era um fator limitante para este método. Mesmo assim, Aliev e Aleksanyan<sup>(13)</sup> publicam, no final da década de 60, um artigo em que obtêm uma expressão geral para a função de transformação, para qualquer ordem de correção da função hamiltoniana.

niana.

Em 1960, Hanson e Nielsen<sup>(14)</sup> utilizam a transformação de contato para incluir a interação roto-vibracional no cálculo de intensidades de linhas rotacionais de moléculas poliatômicas, iniciando um ciclo de aplicações do método ao tratamento das intensidades das bandas roto-vibracionais que deslança nas décadas de 70 e 80. Na década de 70, temos os trabalhos de Secroun, Barbe e Jouve<sup>(15-17)</sup> que obtêm expressões relacionando as intensidades observadas aos coeficientes anarmônicos das expansões da energia vibracional e do momento dipolar, para moléculas poliatômicas. Nesta mesma década, Chedin e Cihla<sup>(18,19)</sup> aplicam o método da transformação de contato através de programas computacionais, Wang e Overend<sup>(20)</sup> utilizam esta transformação no tratamento do campo de força da molécula de HCN e, a partir da teoria desenvolvida por Nielsen<sup>(8)</sup>, conseguem obter não apenas estimativas mais razoáveis para as constantes de força anarmônicas, como também demonstram a importância da ressonância vibracional, que era anteriormente tida como negligenciável. Overend e Yao<sup>(21,22)</sup> obtêm expressões para intensidades de bandas de combinação e de sobretons, no IV. Brown e Person<sup>(23)</sup> testam estas expressões na interpretação das intensidades das bandas de combinação e diferença das moléculas  $N_2O$  e  $CO_2$  e avaliam a extensão do efeito de cada anarmonicidade mecânica e elétrica. O resultado mais interessante deste estudo é a confirmação de uma sugestão de Overend<sup>(21)</sup>, ou seja, o momento de transição para uma banda de diferença pode ser muito maior do que para a banda de combinação correspondente. LaBoda e Overend<sup>(24)</sup> examinam teoricamente a dependência vibracional do momento dipolar e interpretam medidas relativas à molécula  $CH_3F$ .

Person e Overend<sup>(25)</sup> predizem os espectros IV das moléculas SF<sub>6</sub> e UF<sub>6</sub>, usando constantes de forças anarmônicas obtidas por transformação de contato e Golden, Marcott e Overend<sup>(26)</sup> calculam as intensidades das bandas de combinação e de sobretons para a molécula CF<sub>4</sub>, comparando os resultados com dados experimentais. O tratamento desenvolvido por Overend, para estudo de intensidades, é completado por Geerlings, Berckmans e Figeys<sup>(27)</sup>, que obtêm expressões analíticas para moléculas diatômicas e poliatômicas e sugerem que os termos de anarmonicidade mecânica são mais importantes nas poliatômicas do que nas diatômicas.

Na década de 80, Niroomand-Rad e Parker<sup>(28,29)</sup> reexaminam o formalismo básico da técnica da transformação de contato sucessiva descrita por Nielsen-Amat e mostram que uma modificação pode levar a visível economia de esforço computacional e a contornar diversos problemas que dificultam o uso da transformação de contato sucessiva. Loete<sup>(30)</sup> afirma que, no estudo das energias roto-vibracionais de moléculas poliatômicas, as interações são geralmente tratadas por transformação de contato porque, como mostra Watson<sup>(31,32)</sup>, as fórmulas de perturbação obtidas são úteis na indicação do modo como determinadas constantes afetam o espectro das moléculas estudadas, independentemente do fato de, por vezes, o método variacional ser preferível sob o aspecto computacional. Merecem ainda ser ressaltados os trabalhos indicados nas referências de 33 a 37, este último publicado em 1986.

O levantamento bibliográfico apresentado nos parágrafos anteriores ressalta a fundamental importância da transformação de contato na interpretação teórica dos espectros roto-vibracionais de moléculas pequenas em fase gasosa, sempre que efeitos devidos

a anarmonicidades mecânicas ou elétricas aparecem. Este levantamento indica também que quase todos os trabalhos recentes dedicam-se às conclusões de natureza física, relativas à estrutura molecular, que a interpretação espectral através da transformação de contato permite obter. Mesmo os artigos que referem-se ao método em si, enfocam-no sob o aspecto computacional. Quase nada existe sobre o formalismo básico para aplicação da transformação de contato ao problema mecânico-quântico do oscilador anarmônico, além dos trabalhos pioneiros de Thomas<sup>(5,6)</sup> e Nielsen<sup>(8)</sup>, desenvolvidos na década de 40. Talvez, a existência desde então de funções de transformação tabeladas, o pouco uso da transformação de contato para outros problemas além do oscilador anarmônico e a recente concentração de esforços em métodos computacionais, diminuíram o interesse no formalismo básico que permitiu a construção das tabelas. Entretanto, este formalismo fundamental não é de modo algum trivial, envolve conceitos que não estão entre os mais comumente usados por químicos e físicos e não é detalhadamente explicado em local algum que conheçamos. Os artigos de Thomas<sup>(5,6)</sup> são os que mais se aproximam de fornecer esta explicação, mas são extremamente sucintos e apresentam erros de impressão em algumas fórmulas.

O grupo de pesquisa a que pertencemos, desde longa data dedica-se à interpretação, por meios mecânico-quânticos, de espectros no IV. Recentemente, surgiu interesse no estudo de efeitos anarmônicos. Entretanto, deve-se ressaltar que são muito poucos os grupos de pesquisa que, no mundo, dedicam-se à interpretação mecânico-quântica de efeitos anarmônicos em espectros roto-vibacionais de fases gasosas moleculares. No Brasil, não temos conhe-

cimento de outro. Este fato, junto com a lacuna bibliográfica antes citada, convenceu-nos da conveniência de realizar um estudo detalhado do formalismo fundamental, que servirá como base para outros trabalhos. Isto é feito no capítulo 2 desta tese. Para que não se perca a sequência do raciocínio, em meio a uma considerável quantidade de cálculos e deduções, estes são apresentados sob a forma de sete apêndices, aos quais o capítulo 2 se refere. No capítulo 3, a teoria desenvolvida no capítulo 2 é aplicada à molécula diatômica. Tal aplicação não apresenta maior interesse como exemplificação do método, porque a literatura já contém várias aplicações interessantes; nem como verificação, já que não se trata de nada novo, cuja correção precise ser aferida. A finalidade do capítulo 3 é apenas a mesma desta tese como um todo, ou seja, facilitar a compreensão do formalismo básico da aplicação da transformação de contato ao problema mecânico-quântico do oscilador anarmônico e indicar a utilidade deste formalismo na interpretação de espectros no IV.

## CAPÍTULO 2

A Transformação de Contato2.1. Introdução

Neste capítulo, pretende-se mostrar o que é a transformação de contato e como ela se aplica ao problema do oscilador anarmônico. Sabemos que a equação de Schrödinger independente do tempo, para campos conservativos,

$$H_{op} \psi = E\psi, \quad (2.1.1)$$

em muitos casos não tem solução exata. Mas, desde que a função hamiltoniana possa ser expandida conforme a série de potências em  $\epsilon$ , sendo  $0 < \epsilon \leq 1$ ,

$$H = H_0 + \epsilon H_1 + \epsilon^2 H_2 + \dots \quad (2.1.2)$$

e as soluções da equação de Schrödinger de ordem zero,

$$(H_0)_{op} \psi_0 = E_0 \psi_0, \quad (2.1.3)$$

sejam conhecidas, frequentemente podemos obter as correções na energia de ordem zero, devidas aos hamiltonianos de ordem primeira, segunda, terceira, etc., pelo método de Rayleigh-Schrödinger, convencionalmente utilizado em teoria de perturbação<sup>(38,39)</sup>. Entretanto, um grande número de termos é frequentemente necessário para tais cálculos e, muitas vezes, mesmo havendo convergência, fi-

ca-se com um trabalho algébrico enorme a ser feito, até mesmo para correções só de segunda ordem na energia. A transformação de contato aparece, então, como um método alternativo na teoria de perturbação, que pode simplificar sensivelmente o trabalho a ser realizado.

Procuraremos comparar a transformação de contato com as transformações canônicas de representação e de variáveis, ressaltando semelhanças e diferenças formais que existem entre estas transformações, a fim de facilitar o entendimento do significado físico da transformação de contato (ítem 2.3). Em seguida, aplicaremos a transformação de contato à função hamiltoniana de um sistema geral (ítem 2.4) e, posteriormente, de um oscilador anarmônico (ítem 2.5). Encerrando o capítulo, apresentaremos, de forma resumida, o método de transformações de contato consecutivas, o que permitirá uma visão mais completa deste método alternativo de solução aproximada da equação de Schrödinger (ítem 2.6). Entretanto, devemos inicialmente definir o tipo de representação e notação que utilizaremos neste trabalho (ítem 2.2).

## 2.2. Representação e Notação

Um conceito importante na mecânica clássica é o de Parênteses de Poisson (PP). Quaisquer duas variáveis dinâmicas (grandezas mensuráveis relativas a um sistema em movimento)  $\xi$  e  $\eta$  têm um PP que será denotado  $(\xi, \eta)$  e definido por<sup>(40,41)</sup>

$$(\xi, \eta) = \sum_j \left\{ \frac{\partial \xi}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial p_j} - \frac{\partial \xi}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial q_j} \right\}, \quad (2.2.1)$$

onde  $\xi$  e  $\eta$  são funções reais de um conjunto de coordenadas e momentos canônicos conjugados  $q_j$  e  $p_j$ ,  $j = 1, 2, \dots$ . O valor do lado direito da equação (2.2.1) independe do conjunto específico de coordenadas e momentos canônicos utilizado, por isto o valor de  $(\xi, \eta)$  é invariante sob transformação canônica<sup>(40,41)</sup>.

As principais propriedades dos PP, decorrentes da definição (2.2.1), são<sup>(40,41)</sup>

$$(\xi, \eta) = -(\eta, \xi), \quad (2.2.2)$$

$$(\xi, c) = 0, \quad (2.2.3)$$

onde  $c$  é um número,

$$(\xi_1 + \xi_2, \eta) = (\xi_1, \eta) + (\xi_2, \eta), \quad (2.2.4)$$

$$(\xi, \eta_1 + \eta_2) = (\xi, \eta_1) + (\xi, \eta_2), \quad (2.2.5)$$

$$(\xi, \eta_1 \eta_2) = (\xi, \eta_1) \eta_2 + \eta_1 (\xi, \eta_2), \quad (2.2.6)$$

$$(\xi_1 \xi_2, \eta) = (\xi_1, \eta) \xi_2 + \xi_1 (\xi_2, \eta) \quad e \quad (2.2.7)$$

$$(\xi, (\eta, \mu)) + (\eta, (\mu, \xi)) + (\mu, (\xi, \eta)) = 0. \quad (2.2.8)$$



O operador mecânico-quântico correspondente a  $(\xi, \eta)$  é proporcional à soma antissimétrica do produto dos operadores correspondentes a  $\xi$  e  $\eta$ , ou seja <sup>(42)</sup>,

$$\xi_{op} \eta_{op} - \eta_{op} \xi_{op} = i\hbar(\xi, \eta)_{op}. \quad (2.2.9)$$

Na mecânica quântica, pode-se trabalhar com as formas explícitas dos operadores ou, simplesmente, representá-los pelas variáveis dinâmicas que lhes correspondem. Neste último caso, as expressões matemáticas que envolvem tais operadores podem ser algebricamente manipuladas como o seriam se contivessem as variáveis dinâmicas correspondentes, impondo-se entretanto as leis de comutação relativas aos operadores. Define-se, então, uma álgebra não-comutativa em que <sup>(5)</sup>

$$\xi\eta - \eta\xi = i\hbar(\xi, \eta). \quad (2.2.10)$$

Os PP mais simples são os que envolvem coordenadas e momentos generalizados; na teoria clássica <sup>(40,41)</sup>,

$$(q_j, q_k) = 0, \quad (p_j, p_k) = 0 \quad \text{e} \quad (q_j, p_k) = \delta_{jk}, \quad (2.2.11)$$

onde  $j, k = 1, 2, \dots$  e  $\delta_{jk}$  é o delta de Kronecker.

Então, as expressões mecânico-quânticas envolvendo os operadores correspondentes a  $q_j$  e  $p_k$  podem, opcionalmente, serem escritas em termos das próprias variáveis dinâmicas  $q_j$  e  $p_k$ , desde que se imponha uma álgebra em que sejam válidas as relações de comutação

$$\begin{aligned}
 q_j q_k - q_k q_j &= 0, \\
 p_j p_k - p_k p_j &= 0 \text{ e} \\
 q_j p_k - p_k q_j &= i\hbar \delta_{jk},
 \end{aligned}
 \tag{2.2.12}$$

onde  $j, k = 1, 2, \dots$ , obtidas a partir das equações (2.2.10) e (2.2.11).

Escritas em termos de operadores e impondo-se

$(q_j)_{op} = q_j$ , as equações (2.2.12) indicam que  $(p_k)_{op} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_k}$  (representação em termos de coordenadas); impondo-se  $(p_k)_{op} = p_k$ , as mesmas equações mostram que  $(q_j)_{op} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_j}$  (representação em termos de momentos). Neste trabalho, decidimos não utilizar, em vista da forma das equações diferenciais que desejamos obter, nenhuma destas duas representações. Por isto, ao invés dos operadores correspondentes, usaremos as próprias coordenadas e momentos generalizados  $q_j$  e  $p_k$ . Então, as funções de onda subentendidas poderão ser consideradas funções de qualquer um dos dois conjuntos conjugados de variáveis  $q_j$  ou  $p_k$ , já que isto depende da representação escolhida para o operador hamiltoniano, em termos de coordenadas ou de momentos, ao se resolver a equação de Schrödinger. Em todas as expressões matemáticas, estará pressuposta uma álgebra não comutativa, definida pelas equações (2.2.12). É evidente que todas as propriedades da álgebra de operadores comumente usada na mecânica quântica, refletem-se na álgebra não-comutativa com que serão tratadas as variáveis dinâmicas.

As somas antissimétricas de produtos entre dois operadores são frequentemente denominadas, em mecânica quântica, comutadores. O comutador, então, difere do operador correspondente ao PP apenas através da constante universal de proporcionalidade  $i\hbar$ ,

conforme a equação (2.2.9), que na notação utilizada neste trabalho é a equação (2.2.10). O símbolo  $[\xi, \eta]$  significará comutador de  $\xi$  e  $\eta$ , conforme convenção comumente usada. Então, tem-se

$$[\xi, \eta] = \xi\eta - \eta\xi \quad (2.2.13)$$

e, substituindo (2.2.13) em (2.2.10),

$$[\xi, \eta] = i\hbar(\xi, \eta) . \quad (2.2.14)$$

É evidente que as propriedades apresentadas nas equações (2.2.2) a (2.2.8) são válidas para os comutadores.

A soma dos  $[(r+s)!/r!s!]$  monômios distintos da álgebra não comutativa que correspondem todos a um único monômio  $p_k^r q_j^s$  em álgebra comutativa, multiplicada pelo fator  $[r!s!/(r+s)!]$ , será grafada  $\{p_k^r q_j^s\}$ , onde  $r, s = 0, 1, 2, \dots$ . É evidente que, mesmo em álgebra não comutativa,  $\{p_k^r q_j^s\}$  corresponde a uma grandeza cujo valor é invariante a qualquer comutação de  $p_k$  com  $q_j$ . Em outras palavras,  $\{p_k^r q_j^s\}$  é uma grandeza totalmente simétrica em relação à comutação de  $p_k$  com  $q_j$ . Enquanto que o produto dos operadores hermitianos relativos a  $p_k^r$  e  $q_j^s$  não é um operador hermitiano, o operador correspondente a  $\{p_k^r q_j^s\}$  é hermitiano, sendo o operador que permite calcular valores esperados para a variável dinâmica  $p_k^r q_j^s$ , da mecânica clássica<sup>(40,41)</sup>. Quando, na mecânica clássica, uma variável dinâmica puder ser decomposta numa série de monômios  $p_k^r q_j^s$ , sendo  $r, s = 0, 1, 2, \dots$ , como os coeficientes dos monômios são reais, o operador hermitiano relativo a esta variável dinâmica, na mecânica quântica, será construído substituindo-se cada monômio  $p_k^r q_j^s$

pela correspondente soma  $\{(p_k^r)_{op} (q_j^s)_{op}\}$ . Em outras palavras, se na mecânica clássica

$$\xi = \sum_{r,s,k,j} C_{r,s,k,j} p_k^r q_j^s, \text{ então} \quad (2.2.15)$$

$$\xi_{op} = \sum_{r,s,k,j} C_{r,s,k,j} \{(p_k^r)_{op} (q_j^s)_{op}\} \text{ ou,} \quad (2.2.16)$$

em álgebra não comutativa

$$\xi = \sum_{r,s,k,j} C_{r,s,k,j} \{p_k^r q_j^s\}. \quad (2.2.17)$$

A equação (2.2.17) está em concordância com a notação que usaremos neste trabalho. É claro que, em álgebra comutativa, as equações (2.2.15) e (2.2.17) tornam-se idênticas. Portanto, a equação (2.2.15) pode ser considerada como um caso particular da (2.2.17), válida apenas em álgebra comutativa (mecânica clássica), sendo a equação (2.2.17) mais geral.

O operador relativo a  $\xi$  é frequentemente usado, em mecânica quântica, para calcular representações matriciais desta variável dinâmica, numa base A. A base A é um conjunto completo ortonormal de funções  $a_i(\tau)$ , no qual  $\xi_{op}$  pode ser representado. Tal representação será grafada  $[a | \xi | a]$ , que é uma matriz hermitiana cujos elementos são

$$\langle a_m | \xi | a_n \rangle = \int \dots \int a_m^*(\tau) \xi_{op} a_n(\tau) d\tau, \quad (2.2.18)$$

onde  $\tau$  representa o conjunto das coordenadas ou dos momentos gene-

realizados, conforme a representação escolhida para  $\xi_{op}$  e então  $d\tau = dq_1 dq_2 \dots$  ou  $d\tau = dp_1 dp_2 \dots$ , respectivamente. Quando a equação (2.2.16) for válida, (2.2.18) indicará que

$$\langle a_m | \xi | a_n \rangle = \sum_{r,s,k,j} C_{r,s,k,j} \langle a_m | \{p_k^r q_j^s\} | a_n \rangle , \quad (2.2.19)$$

ou

$$[a | \xi | a] = \sum_{r,s,k,j} C_{r,s,k,j} [a | \{p_k^r q_j^s\} | a] . \quad (2.2.20)$$

### 2.3. A transformação de contato e as transformações canônicas de representação e de variáveis

Suponha-se duas bases  $A$  e  $A^X$ , nas quais as variáveis dinâmicas  $\xi, \eta, \dots$  podem ser representadas. Temos então dois conjuntos de matrizes  $[a|\xi|a], [a|\eta|a], \dots$  e  $[a^X|\xi|a^X], [a^X|\eta|a^X], \dots$ , cujos elementos são definidos pela equação (2.2.18). Sejam  $[a^X|a]$  e  $[a|a^X]$  matrizes de transformação tais que

$$[a^X|\xi|a^X] = [a^X|a][a|\xi|a][a|a^X], \quad (2.3.1)$$

com expressões análogas para  $\eta$ , etc. Como estas matrizes transformam uma matriz hermitiana em outra também hermitiana, elas são unitárias, ou seja,

$$[a^X|a] = [a|a^X]^{-1} = [a|a^X]^+, \quad (2.3.2)$$

onde  $[a|a^X]^+$  é a matriz adjunta (complexo conjugada transposta) de  $[a|a^X]$ . A equação (2.3.2) indica que podemos escrever<sup>(5)</sup>

$$[a|a^X] = [1] + i[\theta] - \frac{1}{2!}[\theta]^2 - \frac{i}{3!}[\theta]^3 + \frac{1}{4!}[\theta]^4 + \dots = \exp(i[\theta]), \quad (2.3.3)$$

onde  $[\theta]$  é uma matriz hermitiana. De fato, este desenvolvimento em série mostra que  $[a|a^X]^{-1} = [a|a^X]^+$ , ou seja, toda matriz unitária pode ser escrita sob a forma acima, e vice-versa. Como  $[\theta]$  é hermitiana, pode ser considerada a representação de um operador hermitiano correspondente a uma variável dinâmica  $\theta$ , logo podemos considerar  $[\theta] = [a|\theta|a]$ , que substituído na expressão anterior

produz

$$\begin{aligned}
 [a|a^x] &= [a|1 + i\theta - \frac{1}{2!}\theta^2 - \frac{i}{3!}\theta^3 + \frac{1}{4!}\theta^4 + \dots|a] = \\
 &= [a|\exp(i\theta)|a].
 \end{aligned}
 \tag{2.3.4}$$

Por conveniência, define-se então<sup>(5)</sup>

$$[a|a^x] = \exp(i\epsilon[s]) = [a|U|a], \text{ logo} \tag{2.3.5}$$

$$[a^x|a] = \exp(-i\epsilon[s]) = [a|U^{-1}|a], \text{ onde} \tag{2.3.6}$$

$$[s] = [a|S|a], \tag{2.3.7}$$

$$U = \exp(i\epsilon S), \tag{2.3.8}$$

S corresponde a um operador hermitiano e  $0 < \epsilon \leq 1$ . Como  $\epsilon$  e S são ambos reais, a equação (2.3.8) indica que

$$U^{-1} = U^* = U^\dagger. \tag{2.3.9}$$

Suponha-se outras variáveis dinâmicas  $\xi^x, \eta^x, \dots$ , que satisfaçam as mesmas equações de movimento satisfeitas por  $\xi, \eta, \dots$ . Na mecânica analítica, isto indica que os dois conjuntos de variáveis estão relacionadas por uma transformação canônica, logo apresentam o mesmo valor para o PP; na mecânica quântica, pode-se dizer que eles obedecem às mesmas relações de comutação. Então, se  $\xi, \eta, \dots$  são representadas, respectivamente, por  $[a|\xi|a]$ ,

$[a|\eta|a], \dots$ , na representação  $A$ , existe uma representação  $A^X$  tal que <sup>(5)</sup>

$$[a^X|\xi^X|a^X] = [a|\xi|a], [a^X|\eta^X|a^X] = [a|\eta|a], \text{ etc.}, \quad (2.3.10)$$

sendo que as representações  $A^X$  e  $A$  das variáveis dinâmicas  $\xi, \eta, \dots$  são relacionadas pela equação (2.3.1) e análogas. Em outras palavras, se as variáveis dinâmicas  $\xi^X, \eta^X, \dots$  satisfizerem às mesmas relações de comutação obedecidas por  $\xi, \eta, \dots$ , existe uma transformação unitária de representações tal que as equações (2.3.10) sejam satisfeitas. A recíproca também é verdadeira.

Nota-se, usando as equações (2.3.1) e (2.3.10), que

$$[a|\xi^X|a] = [a|a^X][a^X|\xi^X|a^X][a^X|a] = [a|a^X][a|\xi|a][a^X|a], \text{ ou} \quad (2.3.11)$$

$$[a|\xi|a] = [a^X|a][a|\xi^X|a][a|a^X],$$

com expressões análogas para  $\eta$ , etc.. A expressão (2.3.11) e análogas mostram que as representações de  $\xi^X$  e  $\xi$ ,  $\eta^X$  e  $\eta$ , etc., na mesma base, são interligadas pela mesma transformação unitária que altera as representações das variáveis dinâmicas da base  $A$  para a base  $A^X$  (equação (2.3.1)). Isto, por outro lado, indica que a afirmação de que existe uma representação  $A^X$  para a qual as equações (2.3.10) são válidas, é equivalente à afirmação de que dois conjuntos de variáveis dinâmicas que seguem as mesmas leis de comutação podem ser representados na mesma base, diferindo as representações por uma transformação unitária. Substituindo-se as equações (2.3.5) e (2.3.6) em (2.3.11), obtém-se



$$[a|\xi^x|a] = [a|U|a] [a|\xi|a] [a|U^{-1}|a] = [a|U\xi U^{-1}|a],$$

logo, em qualquer base,

$$\xi^x = U\xi U^{-1}, \quad (2.3.12)$$

com expressões análogas para  $\eta^x$ , etc..

Em resumo, se  $\xi^x, \eta^x, \dots$  forem variáveis dinâmicas que satisfaçam as mesmas equações de movimento que  $\xi, \eta, \dots$ :

- a) se as representações  $A^x$  e  $A$  em que  $\xi^x$  e  $\xi, \eta^x$  e  $\eta, \dots$  são respectivamente iguais forem relacionadas pelas matrizes conhecidas  $[a^x|a]$  e  $[a|a^x]$ , então  $\xi^x$  e  $\xi, \eta^x$  e  $\eta, \dots$  serão relacionadas por equações do tipo (2.3.12), onde a função  $U$  será dada pela equação (2.3.5).

A equação (2.3.12) é a forma padrão para a transformação canônica de variáveis;

- b) se for conhecida a função  $U$  que relaciona através de equações tipo (2.3.12) as variáveis  $\xi^x$  e  $\xi, \eta^x$  e  $\eta, \dots$  respectivamente, então as representações  $A^x$  e  $A$ , nas quais  $\xi^x$  e  $\xi, \eta^x$  e  $\eta, \dots$  são respectivamente iguais, serão relacionadas entre si pelas matrizes  $[a|a^x]$  e  $[a^x|a]$ , obtidas a partir das equações (2.3.5) e (2.3.6). A forma padrão da transformação canônica de representações é dada pela equação (2.3.1).

Para qualquer monômio  $\xi^r \eta^s$ , sendo  $r$  e  $s$  inteiros positivos ou nulos, tem-se

$$[a|\xi^r \eta^s|a] = [a|\xi^r|a] [a|\eta^s|a] = [a|\xi|a]^r [a|\eta|a]^s, \quad (2.3.13)$$

já que

$$[a|\xi^r|a] = [a|\xi|a][a|\xi^{(r-1)}|a] = \dots = [a|\xi|a]^r.$$

Por isto, se uma função das variáveis dinâmicas  $F(\xi, \eta, \dots)$  puder ser decomposta numa série de monômios em que as variáveis  $\xi, \eta, \dots$  estejam elevadas a inteiros positivos ou nulos, então

$$[a|F(\xi, \eta, \dots)|a] = F([a|\xi|a], [a|\eta|a], \dots). \quad (2.3.14)$$

Analogamente, a equação (2.3.12) permite afirmar que, se  $F(\xi, \eta, \dots)$  puder ser decomposta na forma citada, como

$$U\xi^r\eta^sU^{-1} = U\xi^rU^{-1}U\eta^sU^{-1} = (\xi^x)^r(\eta^x)^s, \text{ porque}$$

$$U\xi^rU^{-1} = U\xi U^{-1}U\xi^{r-1}U^{-1} = \dots = (U\xi U^{-1})^r = (\xi^x)^r,$$

temos

$$\begin{aligned} [a|F(\xi^x, \eta^x, \dots)|a] &= [a|UF(\xi, \eta, \dots)U^{-1}|a] = \\ &= [a|U|a][a|F(\xi, \eta, \dots)|a][a|U^{-1}|a] = \\ &= [a|a^x][a|F(\xi, \eta, \dots)|a][a^x|a], \text{ ou} \\ [a^x|F(\xi^x, \eta^x, \dots)|a^x] &= [a|F(\xi, \eta, \dots)|a], \end{aligned} \quad (2.3.15)$$

usando as equações (2.3.5), (2.3.6) e (2.3.2). Podemos ainda escrever

$$F(\xi^x, \eta^x, \dots) = UF(\xi, \eta, \dots)U^{-1}. \quad (2.3.16)$$

Note-se que as equações (2.3.15) e (2.3.10) têm a mesma forma, bem como as equações (2.3.16) e (2.3.12). A equação (2.3.14) indica que, ao se efetuar uma transformação canônica na representação das variáveis, efetua-se a mesma transformação na representação da função  $F(\xi, \eta, \dots)$ , enquanto que a equação (2.3.16) mostra que, ao se efetuar uma transformação canônica de variáveis, efetua-se a mesma transformação na função  $F(\xi, \eta, \dots)$  destas variáveis.

Evidentemente, podemos interpretar a função  $F(\xi, \eta, \dots)$  como o resultado da aplicação do operador  $F_{op}$  sobre as variáveis  $\xi, \eta, \dots$ . Define-se um novo operador  $\mathfrak{F}_{op}$  tal que, aplicado às variáveis  $\xi^x, \eta^x, \dots$ , produza uma função  $\mathfrak{F}(\xi^x, \eta^x, \dots)$  que satisfaça à igualdade

$$\mathfrak{F}(\xi^x, \eta^x, \dots) = F(\xi, \eta, \dots) . \quad (2.3.17)$$

Substituindo o operador  $F_{op}$  pelo operador  $\mathfrak{F}_{op}$  na equação (2.3.16) e fazendo uso da equação (2.3.17), tem-se

$$\begin{aligned} F(\xi, \eta, \dots) &= U \mathfrak{F}(\xi, \eta, \dots) U^{-1} , \text{ ou} \\ \mathfrak{F}(\xi, \eta, \dots) &= U^{-1} F(\xi, \eta, \dots) U . \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

A equação (2.3.18) representa uma transformação de operadores. Ela é a forma padrão para a transformação canônica de operadores, denominada também transformação de contato, para diferenciá-la das transformações de representação e de variáveis.

A transformação canônica da função  $F(\xi, \eta, \dots)$ , da representação A para  $A^x$ , é dada por

$$[a^x | F | a^x] = [a^x | a] [a | F | a] [a | a^x] \quad (2.3.19)$$

e, de acordo com a equação (2.3.14), tem o mesmo efeito que a mesma transformação aplicada na representação das variáveis  $\xi, \eta, \dots$ , dada pela equação (2.3.1). Como as matrizes de transformação são dadas pelas equações (2.3.5) e (2.3.6), esta transformação pode ser escrita

$$[a^X|F|a^X] = [a|U^{-1}|a][a|F|a][a|U|a] = [a|U^{-1}FU|a] = [a|\mathfrak{F}|a], \quad (2.3.20)$$

onde a última igualdade vem da equação (2.3.18). Fica claro, portanto, que a citada transformação canônica de representação produz uma matriz  $[a^X|F|a^X]$  idêntica à representação, na base inicial  $A$ , de uma função  $\mathfrak{F}(\xi, \eta, \dots)$  cujo operador  $\mathfrak{F}_{op}$  é definido a partir do operador  $F_{op}$ , através da equação (2.3.18). Em outras palavras, a transformação de contato fornecida pela equação (2.3.18) produz o mesmo efeito que a transformação de representação, dada pela equação (2.3.1). Deve-se notar que a equação (2.3.16), que corresponde à transformação canônica de variáveis dada pela equação (2.3.12), produz a função  $F(\xi^X, \eta^X, \dots)$  que, na representação  $A$ , difere da representação  $A^X$  de  $F(\xi, \eta, \dots)$ . Portanto, a transformação de variáveis não produz o mesmo efeito que a transformação de representação. Aliás, a equação (2.3.15) indica que estas duas últimas transformações têm efeitos opostos, porque quando são usadas simultaneamente a matriz permanece inalterada.

#### 2.4. A transformação de contato aplicada à função hamiltoniana

Supõe-se que a função hamiltoniana,  $H$ , de um sistema e as várias propriedades físicas de interesse, tais como momento dipolar, momento elétrico, polarizabilidade, etc., sejam dadas em termos de variáveis dinâmicas que satisfazem equações de movimento conhecidas. A matriz que corresponde à função  $H$ , numa representação  $A$  arbitrária, geralmente não é diagonal, isto é, pode ocorrer que

$$\langle a_m | H | a_n \rangle \neq 0, \quad \text{para } m \neq n .$$

Se desejarmos conhecer os estados estacionários do sistema e suas respectivas energias, deveremos obter uma representação  $A^X$  da função hamiltoniana que seja diagonal. Supondo que  $H$  possa ser expresso em termos de monômios em que as variáveis dinâmicas estejam elevadas a expoentes inteiros positivos ou nulos, a equação (2.3.14) indica que a expressão

$$[a^X | H | a^X] = [a^X | a] [a | H | a] [a | a^X] \quad (2.4.1)$$

resulta da aplicação da transformação canônica de representação às variáveis dinâmicas, conforme a equação (2.3.1), sendo as matrizes de transformação dadas pelas equações (2.3.5) e (2.3.6).

Admitindo a expansão de  $H$  dada pela equação (2.1.2), a representação  $A$  da função hamiltoniana pode ser escrita

$$[a | H | a] = [a | H_0 | a] + \epsilon [a | H_1 | a] + \epsilon^2 [a | H_2 | a] + \dots , \quad (2.4.2)$$

enquanto que a representação  $A^X$  pode ser grafada

$$[a^X|H|a^X] = [a^X|H_0|a^X] + \epsilon[a^X|H_1|a^X] + \epsilon^2[a^X|H_2|a^X] + \dots \quad (2.4.3)$$

Substituindo a equação (2.4.2) em (2.4.1), ou a partir das equações (2.4.3) e (2.3.19), temos

$$\begin{aligned} [a^X|H|a^X] &= [a^X|a][a|H_0|a][a|a^X] + \epsilon[a^X|a][a|H_1|a][a|a^X] + \\ &+ \epsilon^2[a^X|a][a|H_2|a][a|a^X] + \dots \quad (2.4.4) \end{aligned}$$

Substituindo as expressões em série definidas pelas equações (2.3.5) e (2.3.6) em (2.4.4) e agrupando os termos de igual potência em  $\epsilon$ , obtemos

$$[a^X|H|a^X] = [a|F_0|a] + \epsilon[a|F_1|a] + \epsilon^2[a|F_2|a] + \dots, \quad (2.4.5)$$

onde

$$[a|F_0|a] = [a|H_0|a], \quad (2.4.5.1)$$

$$[a|F_1|a] = [a|H_1|a] + i([a|H_0|a][s] - [s][a|H_0|a])e \quad (2.4.5.2)$$

$$\begin{aligned} [a|F_2|a] &= [a|H_2|a] + i([a|H_1|a][s] - [s][a|H_1|a]) - \\ &- \frac{1}{2} [s]^2[a|H_0|a] + [s][a|H_0|a][s] - \frac{1}{2} [a|H_0|a][s]^2. \quad (2.4.5.3) \end{aligned}$$

A diferença entre as equações (2.4.3) e (2.4.5) é que, nesta última,  $[a^X|H|a^X]$  está realmente desenvolvida em potências de  $\epsilon$ , porque os coeficientes dos termos do membro da direita não contêm  $\epsilon$ , ao contrário do que ocorre na equação (2.4.3) se, por hipótese, forem válidas as equações (2.3.5) e (2.3.6). Usando a equação

(2.3.7), as equações (2.4.5.1) a (2.4.5.3) podem ser escritas

$$[a|F_0|a] = [a|H_0|a], \quad (2.4.6.1)$$

$$[a|F_1|a] = [a|H_1|a] + i([a|H_0S|a] - [a|SH_0|a])e \quad (2.4.6.2)$$

$$[a|F_2|a] = [a|H_2|a] + i([a|H_1S|a] - [a|SH_1|a]) -$$

$$- \frac{1}{2}([a|S^2H_0|a] - 2[a|SH_0S|a] + [a|H_0S^2|a]) =$$

$$= [a|H_2|a] + \frac{i}{2}([a|(H_1+F_1)S|a] - [a|S(H_1+F_1)|a]) . \quad (2.4.6.3)$$

Como a representação A é qualquer, as equações anteriores devem ser válidas para as funções envolvidas e, grafadas em termos de comutadores, podem ser escritas

$$F_0 = H_0, \quad (2.4.7.1)$$

$$F_1 = H_1 - i [S, H_0] \text{ e} \quad (2.4.7.2)$$

$$F_2 = H_2 - \frac{i}{2} [S, H_1 + F_1] . \quad (2.4.7.3)$$

Comparando a representação A de H, na equação (2.4.2), com a representação  $A^X$ , na equação (2.4.5), notamos que, como  $[a|H|a] \cong [a|H_0|a]$  e  $[a^X|H|a^X] \cong [a|F_0|a]$ , a menos de correções de primeira ordem em  $\epsilon$ , a equação (2.4.7.1) indica que  $[a|H|a] \cong [a^X|H|a^X]$ , na mesma ordem de aproximação. Isto é uma consequência da introdução da ordem de grandeza  $\epsilon$ , nas definições (2.3.5)

e (2.3.6). Por outro lado, a equação (2.4.7.2) indica que, se  $H_1 = i[S, H_0]$ , então  $F_1 = 0$ . Ou seja, qualquer variável dinâmica  $S$ , tal que  $i[S, H_0] = H_1$ , fará com que  $H$ , na representação  $A^X$ , seja igual a  $[a|F_0|a]$ , a menos de uma correção de segunda ordem em  $\epsilon$ . Em resumo, se tivermos  $[a|H|a] \approx [a|H_0|a]$ , a menos de uma correção de primeira ordem em  $\epsilon$ , então  $[a^X|H|a^X] \approx [a|H_0|a]$ , a menos de uma correção de segunda ordem em  $\epsilon$ , quando  $i[S, H_0] = H_1$ , a correção de segunda ordem em  $\epsilon$  sendo obtida fazendo-se

$$F_2 = H_2 + \frac{1}{2} [S, [S, H_0]],$$

conforme indica a equação (2.4.7.3). Se a representação  $A$  não for uma base qualquer, mas sim o conjunto ortonormal das autofunções de  $H_0$ , a matriz  $[a|H_0|a]$  será diagonal, enquanto que  $[a|H|a]$  só será diagonal numa aproximação de ordem zero, com erro de primeira ordem em  $\epsilon$ . Mas, na representação  $A^X$ , a matriz  $[a^X|H|a^X]$  será diagonal numa aproximação de primeira ordem, com erro de segunda ordem em  $\epsilon$ , se  $i[S, H_0] = H_1$ . Em outras palavras, se a base  $A$  for o conjunto das autofunções de  $H$  em aproximação de ordem zero, a base  $A^X$  será o conjunto das autofunções de  $H$  em aproximação de primeira ordem, e os elementos diagonais da matriz  $[a^X|H|a^X]$  estarão mais próximos dos autovalores de  $H$  do que os elementos diagonais de  $[a|H|a]$ .

No item (2.3) vimos que a equação (2.3.18) fornece a transformação de contato equivalente à transformação de representação dada pela equação (2.3.1), que acabamos de aplicar à função hamiltoniana. Então, as equações (2.4.7.1) a (2.4.7.3) devem ser, também, possíveis de obter através do uso da equação (2.3.18).



Para tal, supõe-se inicialmente que a função hamiltoniana que representa o sistema seja dada pela equação (2.1.2), como anteriormente. Então, a equação (2.3.18) será escrita

$$H = \left(1 - i\epsilon S - \frac{\epsilon^2 S^2}{2!} + \dots\right) (H_0 + \epsilon H_1 + \epsilon^2 H_2 + \dots) \left(1 + i\epsilon S - \frac{\epsilon^2 S^2}{2!} - \dots\right), \quad (2.4.8)$$

onde foi usado o desenvolvimento em série definido pela equação (2.3.8). Agrupando os termos de igual potência em  $\epsilon$  na equação (2.4.8) e considerando

$$H = H_0 + \epsilon H_1 + \epsilon^2 H_2 + \dots, \quad (2.4.9)$$

podemos igualar os coeficientes dos termos de igual potência em  $\epsilon$  das equações (2.4.8) e (2.4.9). Obtemos então, para os três primeiros termos do desenvolvimento<sup>(5)</sup>,

$$H_0 = H_0', \quad (2.4.10.1)$$

$$H_1 = H_1 - i[S, H_0] \text{ e} \quad (2.4.10.2)$$

$$H_2 = H_2 - \frac{i}{2} [S, H_1 + H_1]. \quad (2.4.10.3)$$

A comparação entre as equações (2.4.7.1) a (2.4.7.3) com (2.4.10.1) a (2.4.10.3), indica que  $F_i = H_i$ ,  $i = 0, 1, 2$ . As equações (2.4.5) e (2.4.9) mostram então que  $[a^X | H | a^X] = [a | H | a]$ , em concordância com o que foi discutido no fim do item 2.3.

Herman e Shaffer<sup>(7)</sup> tabelaram funções  $S$  capazes de eliminar diversos tipos de termos do hamiltoniano de moléculas polia-

tômicas. Como, para conseguir a equação  $H \approx H_0$  a menos de um termo de segunda ordem em  $\epsilon$ , precisa-se apenas das equações (2.4.10.1) e (2.4.10.2), podemos obter o hamiltoniano transformado utilizando apenas os dois primeiros termos do desenvolvimento em série de  $U$  e  $U^{-1}$ , ou seja, (14-19)

$$U_1 = 1 + i\epsilon S_1 \quad \text{e} \quad U_1^{-1} = 1 - i\epsilon S_1, \quad (2.4.11)$$

porque é fácil demonstrar que a forma das equações (2.4.10.1) e (2.4.10.2) permaneceria inalterada se a função de transformação fosse dada pela equação truncada (2.4.11), ao invés da equação (2.3.8). A forma da equação (2.4.10.3) e das equações correspondentes a coeficientes de termos com ordens superiores de  $\epsilon$ , seria alterada e simplificada. A primeira transformação de contato é, portanto, efetuada usando-se a função de transformação dada pela equação (2.4.11) e impondo-se  $H_1 = i[S_1, H_0]$ , o que resulta numa função  $H$  que difere de  $H_0$  através de erro de segunda ordem em  $\epsilon$ , enquanto que a função não transformada  $H$  difere de  $H_0$  em primeira ordem em  $\epsilon$ . Em princípio, pode-se efetuar diversas transformações de contato consecutivas, obtendo-se aproximações de ordem cada vez maior. Existe, porém, uma limitação algébrica, imposta pela dificuldade em se encontrar as funções de transformação, a qual cresce com o aumento da ordem de aproximação. Na prática, a função de transformação mais adequada nem sempre é aquela que dá uma aproximação de ordem maior, mas sim a que necessita de um menor número de transformações sucessivas e que, principalmente, dá uma convergência rápida. Isto foi bem ilustrado por Whiffen<sup>(36)</sup>. Deve-se sublinhar que nem todos os termos do hamiltoniano podem ser eli-

minados por transformação de contato, porque a função  $S$  só pode ser obtida para alguns tipos de monômios presentes em  $H$ , conforme veremos no item 2.5. Com a apresentação do método das transformações de contato consecutivas, no item 2.6., ter-se-á uma idéia mais global do método estudado.

## 2.5. A transformação de contato aplicada ao oscilador anarmônico

Para entendermos a importância do estudo detalhado da aplicação da transformação de contato ao problema do oscilador anarmônico, devemos inicialmente lembrar alguns conceitos fundamentais, relativos à estrutura molecular. Dentro da aproximação Born-Oppenheimer, o movimento dos elétrons é separável do movimento dos núcleos. Desprezando-se a distorção centrífuga para pequenas vibrações em torno da geometria de equilíbrio, o movimento rotatório dos núcleos pode ser separado do movimento vibracional deles. Neste caso, supondo-se harmonicidade mecânica e elétrica (aproximação biharmônica), a vibração nuclear pode ser decomposta numa combinação linear de modos de vibração ortonormais. Cada modo ortonormal comporta-se como um oscilador harmônico. Geralmente, as frequências das bandas fundamentais de espectros de fases gasosas moleculares, no infravermelho, não diferem muito das frequências harmônicas, que são aquelas correspondentes à aproximação biharmônica. A grosso modo, o mesmo pode ser dito para as intensidades destas bandas. Entretanto, qualquer tentativa de melhor identificar as diversas bandas que aparecem no espectro e interpretar seus perfis e os valores de suas frequências e intensidades, a partir da mecânica quântica, exige a introdução, na função hamiltoniana, de pelo menos alguns termos relativos à anarmonicidade mecânica. Isto torna o estudo do oscilador anarmônico de fundamental importância para a química quântica e a espectroscopia.

A transformação de contato talvez seja a melhor maneira de tratar o problema do oscilador anarmônico, porque permite a retirada sistemática dos termos anarmônicos da função hamiltoniana

que descreve o movimento do oscilador. Esta função hamiltoniana é, então, representada na base formada pelo conjunto das autofunções do operador correspondente à hamiltoniana não perturbada, que descreve o movimento de um oscilador harmônico. Por isto, deve-se inicialmente resolver o problema de ordem zero, ou seja, o problema do oscilador harmônico.

Na mecânica clássica, a função lagrangiana  $L_0$  de um oscilador harmônico pode ser escrita<sup>(43)</sup>

$$L_0 = \frac{1}{2} m \dot{q}^2 - \frac{1}{2} k q^2, \quad (2.5.1)$$

onde  $q$  é uma coordenada generalizada (distância, ângulo, etc.),  $\dot{q} = \frac{dq}{dt}$ ,  $m$  é uma constante (massa, momento de inércia, etc.), e  $k$  é a constante de força relativa à coordenada  $q$ . Considerando

$$k = m w^2, \quad (2.5.2)$$

a equação (2.5.1) indica que a unidade de  $w$  é o inverso da unidade de tempo. Lembrando a definição de momento canonicamente conjugado<sup>(43)</sup>,

$$p = \frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}}$$

e usando as equações (2.5.1) e (2.5.2), a função hamiltoniana do oscilador harmônico pode ser escrita

$$H_0(p, q) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m w^2 q^2. \quad (2.5.3)$$

A equação (2.5.3) é válida na mecânica quântica, desde

que  $p$  e  $q$  satisfaçam às relações de comutação dadas pelas equações (2.2.12). Neste caso, pode-se escrever a equação adimensional

$$\left(\frac{2}{\hbar w}\right) H_0(p, q) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{1}{mw} p^2 + mw q^2\right) = FF^+ + 1 = F^+F - 1, \quad (2.5.4)$$

onde

$$F = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \left( \frac{p}{\sqrt{mw}} + i \sqrt{mw} q \right) \text{ e} \quad (2.5.5)$$

$$F^+ = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \left( \frac{p}{\sqrt{mw}} - i \sqrt{mw} q \right) \quad (2.5.6)$$

são respectivamente chamados operadores de criação e aniquilação, quando as variáveis  $p$  e  $q$  são substituídas pelos operadores correspondentes. A equação de Schrödinger,

$$(H_0)_{op} \psi_{on} = E_{on} \psi_{on},$$

produz os autovalores<sup>(38)</sup>

$$E_{on} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar w, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.5.7)$$

o que indica que a representação matricial de  $(2H_0/\hbar w)$ , na base formada pelo conjunto das autofunções de  $(H_0)_{op}$ , é uma matriz diagonal que apresenta a sequência dos números inteiros positivos ímpares na diagonal. Considerando  $\zeta = \sqrt{(mw)/\hbar} q$ , as autofunções de  $(H_0)_{op}$  podem ser escritas<sup>(38)</sup>

$$\psi_{on} = N_n H_n(\zeta) e^{-\zeta^2/2},$$

onde  $N_n$  é uma constante de normalização e  $H_n(\zeta)$  é o polinômio de Hermite de grau  $n$ .

A função hamiltoniana do oscilador anarmônico pode ser expandida numa série de monômios, nos quais  $p$  e  $q$  estão elevados a inteiros positivos ou nulos. Ela pode também ser separada em duas partes, onde a primeira, cuja solução já conhecemos, é a função hamiltoniana do oscilador harmônico e a segunda, que entra como uma perturbação, introduz as anarmonicidades. Através de uma transformação de contato desta função hamiltoniana, pode-se tentar obter uma outra função que, representada em base das autofunções do oscilador harmônico, seja diagonal a menos de termos de segunda ou maior ordem em  $\epsilon$ , o que é feito impondo-se  $H_1 = 0$  na equação (2.4.10.2) e calculando-se  $S$ . As equações (2.3.20), (2.3.5) e (2.3.6) indicam que as funções de onda correspondentes podem ser obtidas aplicando-se a função  $U$ , dada pela equação (2.4.11) porque consideramos  $S = S_1$  e  $U = U_1$ , às autofunções do oscilador harmônico. Embora a transformação de contato do operador hamiltoniano abrevie os cálculos da energia do oscilador anarmônico, em relação a outros métodos de cálculo aproximados mais comumente utilizados em mecânica-quântica, a simplicidade deste método é apenas aparente, já que a matemática envolvida na resolução das equações resultantes é razoavelmente complicada. Entretanto, soluções para perturbações que, conforme a mecânica clássica, são decomponíveis em somas finitas de monômios do tipo  $p^r q^s$ , onde  $r$  e  $s$  são inteiros positivos ou nulos, podem ser calculadas uma única vez e depois tabeladas.

No item 2.3 foi ressaltado que a função  $S$ , definida pela equação (2.3.7), corresponde a um operador hermitiano. No item 2.2, a equa-

ção (2.2.17) indica que, quando na mecânica clássica uma variável dinâmica puder ser decomposta num polinômio em  $p^r q^s$ , sendo  $r, s = 0, 1, 2, \dots$ , na álgebra não comutativa da mecânica quântica tal variável deve ser decomposta no mesmo polinômio, sendo cada produto  $p^r q^s$  substituído pela soma simétrica  $\{p^r q^s\}$ . Então, de acordo com a equação (2.2.17),

$$S = \{S\}, \quad \text{sendo} \quad (2.5.8)$$

$$S = \sum_{r,s} C_{r,s} p^r q^s, \quad r, s = 0, 1, 2, \dots \quad (2.5.9)$$

As outras funções que aparecem na equação (2.4.10.2), a saber  $H_0$ ,  $H_1$  e  $H_1$ , assim como  $S$ , também correspondem a variáveis dinâmicas. A expressão de  $H_0$ , dada pela equação (2.5.3), não contém produtos entre as variáveis não comutativas  $p$  e  $q$ , portanto

$$H_0 = \{H_0\} \quad (2.5.10)$$

Definindo-se

$$H_1 = c\{p^r q^s\} \quad \text{e} \quad (2.5.11)$$

$$H_1 = 0 \quad (2.5.12)$$

e substituindo-se as equações (2.5.3), (2.5.8), (2.5.10), (2.5.11) e (2.5.12) em (2.4.10.2), obtém-se

$$c\{p^r q^s\} = i[\{S\}, \{p^2/2m + mw^2 q^2/2\}] \quad .$$



Para resolver a equação anterior, obtendo-se a função  $S(p,q)$ , que antecipamos tem a forma dada pela equação (2.5.9), é necessário usar a equação (A.2.15), deduzida no apêndice 2. Tal dedução envolve o uso de equações apresentadas no apêndice 1. Para que não houvesse interrupção na sequência da apresentação deste capítulo, dificultando a visão global do seu conjunto, que pretende transmitir a compreensão do que é a transformação de contato e como ela é aplicada ao problema do oscilador anarmônico, o material relativo aos apêndices 1 e 2 foi retirado do seu contexto. Como  $H_0$  é um polinômio em  $p$  e  $q$  de segunda ordem e como o desenvolvimento em (A.2.15) já apresenta derivadas de terceira ordem no seu segundo termo, aplicando a equação (A.2.15) ao comutador do segundo membro da equação anterior, obtém-se

$$c\{p^r q^s\} = -\frac{\hbar}{m} \left\{ \frac{\partial S}{\partial q} p - \frac{\partial S}{\partial p} m w^2 q \right\} .$$

Esta última equação apresenta uma igualdade entre dois membros, cada um deles comutativo. Como podemos comutar arbitrariamente os termos entre chaves, ela pode ser considerada uma equação de álgebra comum, comutativa. Definindo as variáveis comutativas

$$x = p / (m w)^{1/2} \quad e \quad (2.5.13.1)$$

$$y = q (m w)^{1/2} \quad (2.5.13.2)$$

e a função

$$u = S \frac{\hbar}{m w (m w)^{(s-r)/2}} / c , \quad (2.5.13.3)$$

a citada equação pode ser escrita

$$-y \frac{\partial u}{\partial x} + x \frac{\partial u}{\partial y} = -x^r y^s, \quad (2.5.14)$$

que é uma equação diferencial parcial semi-linear de primeira ordem, em álgebra comutativa. A resolução desta equação é apresentada no apêndice 4, onde foi resolvido o Problema de Cauchy referente à equação (2.5.14). A definição do Problema de Cauchy e a discussão do método para resolvê-lo, são expostas no apêndice 3, no qual o apêndice 4 se baseia.

Para resolver a equação (2.5.14), devem ser considerados diversos casos distintos, de acordo com os valores dos expoentes  $r$  e  $s$ , por definição inteiros não negativos, porque  $H_1$  é uma variável dinâmica (equação (2.5.11)). Consideramos então:

a) Seja  $r$  inteiro positivo ímpar e  $s$  inteiro. Neste caso, substituindo-se as equações (2.5.13) nas equações (A.4.23) e (A.4.24) e usando em seguida (2.5.8), obtemos<sup>(5)</sup>

$$S = f(p^2/(mw) + (mw)q^2) - \frac{cm}{\hbar(s+1)} \{ p^{(r-1)} q^{(s+1)} \} - \\ - \sum_{n=0}^{(r-3)} \frac{c}{\hbar} m^{(r-n)} \cdot w^{(r-n-1)} \frac{(r-1)(r-3)\dots(n+2)}{(s+1)(s+3)\dots(s+r-n)} \{ p^n q^{(r+s-n)} \}, \\ \Delta n = 2 \quad (2.5.15.1)$$

se  $r = 3, 5, 7, \dots$ , e

$$S = f(p^2/(mw) + (mw)q^2) - \frac{cm}{\hbar(s+1)} q^{(s+1)}, \text{ se } r = 1. \quad (2.5.15.2)$$

b) Seja  $s$  inteiro positivo ímpar e  $r$  inteiro. Neste caso, substi-

tuindo as equações (2.5.13) nas equações (A.4.26) e (A.4.27) e usando em seguida (2.5.8), obtemos<sup>(5)</sup>

$$S = f(p^2/(mw) + (mw)q^2) + \frac{c}{\hbar mw^2(r+1)} \{ p^{(r+1)} q^{(s-1)} \} +$$

$$+ \sum_{n=0}^{s-3} \frac{c}{\hbar} m^{(n-s)} w^{(n-s-1)} \frac{(s-1)(s-3)\dots(n+2)}{(r+1)(r+3)\dots(r+s-n)} \{ p^{(r+s-n)} q^n \},$$

$$\Delta n=2 \quad (2.5.16.1)$$

se  $s = 3, 5, 7, \dots$ , e

$$S = f(p^2/(mw) + (mw)q^2) + \frac{c}{\hbar mw^2(r+1)} p^{(r+1)}, \quad \text{se } s = 1. \quad (2.5.16.2)$$

c) Seja a equação (2.5.3). Ela indica que

$$\frac{2H_0}{w} = \frac{p^2}{mw} + mwq^2. \quad (2.5.17)$$

Portanto, as equações (2.5.15) e (2.5.16) são definidas a menos de uma função arbitrária de  $H_0$ , que foi grafada  $f(\frac{p^2}{mw} + mwq^2)$ . Por simplicidade, tal função é frequentemente considerada nula. Se ela não fosse nula, sua representação na base das autofunções do oscilador harmônico seria diagonal e sua influência na transformação de  $H$  para  $H$  (equação (2.4.8)), restringir-se-ia aos elementos fora da diagonal da matriz que representa a hamiltoniana. Em outras palavras, a inclusão de uma função arbitrária  $f(\frac{p^2}{mw} + mwq^2)$ , na expressão de  $S$ , não modifica os valores dos elementos diagonais da representação matricial da hamiltoniana, mantendo portanto inalterados os valores das energias. Quanto aos elementos fora da diagonal na

representação matricial da hamiltoniana, a influência faz-se através de fatores multiplicativos. Então, como a parte restante de  $S$  tem como efeito a anulação do elemento fora da diagonal, a inclusão de  $f(\frac{p^2}{mw} + mwq^2)$  não tem efeito algum. Por isto, a inclusão desta função é totalmente desnecessária, justificando-se a sua anulação.

- d) Para  $r$  e  $s$  ambos inteiros, positivos e ímpares, as equações (2.5.15) e (2.5.16) diferem entre si por uma função de  $H_0$ . Em virtude do que foi discutido no item (c), é então absolutamente arbitrária a escolha de qualquer um dos dois conjuntos de equações para expressar uma função  $S$  tal que a equação (2.5.12) seja satisfeita.
- e) Para  $r$  e  $s$  ambos inteiros, positivos e pares ou nulos, no final do apêndice 4 mostra-se que  $S$  contém duas partes somativas. A primeira é formada por um número finito de monômios em  $p$  e  $q$ , assim como as equações (2.5.15) e (2.5.16). O uso desta parte de  $S$ , na representação matricial da hamiltoniana, causa sua redução à matriz que teríamos se definíssemos

$$H_1 = c(mw)^{(r-s)/2} \left\{ \left( \frac{p^2}{mw} + mwq^2 \right)^{(r+s)/2} \right\}. \quad (2.5.18)$$

A segunda parte de  $S$  é precisamente a expressão que  $S$  teria, se  $H_1$  fosse dada pela equação (2.5.18) ao invés da (2.5.11). Tal expressão é fornecida pela equação (A.4.31) e, conforme sublinhado no apêndice 4, não apresenta a forma dada pela equação (2.5.9). Portanto, quando  $r$  e  $s$  são ambos inteiros, positivos e pares ou nulos, não existe uma função  $S$  com a forma definida pela equações (2.5.8) e (2.5.9), tal que a equação (2.5.12)

seja satisfeita. Substituindo a equação (2.5.17) em (2.5.18) percebemos que, nesta última equação,  $H_1$  é proporcional a uma potência inteira positiva ou nula de  $H_0$ , o que significa que sua representação na base das autofunções do oscilador harmônico é diagonal. Na verdade, a imposição da equação (2.5.12) tem como objetivo deixar a representação da hamiltoniana, na base das autofunções do oscilador harmônico, diagonal até primeira ordem de aproximação, já que por definição ela é diagonal em aproximação zero. Isto, por exemplo, ocorre quando usa-se a variável dinâmica  $S$  definida pelas equações (2.5.15) ou (2.5.16), nas condições em que estas equações são respectivamente válidas, o que causa a anulação dos termos diagonais e não diagonais de primeira ordem, sendo mantidos os termos diagonais de ordem zero e alterados os termos diagonais e não diagonais de ordens superiores. Se, entretanto,  $H_1$  for dada pela equação (2.5.18), só existe contribuição de primeira ordem na diagonal da matriz representação de  $H$ , sendo totalmente inútil a imposição da equação (2.5.12). Por isto, quando  $r$  e  $s$  são ambos inteiros positivos pares ou nulos, utiliza-se apenas a primeira parte somativa de  $S$ , que satisfaz às equações (2.5.8) e (2.5.9) e diagonaliza a matriz de representação da hamiltoniana, em primeira ordem de aproximação. A expressão desta primeira parte de  $S$  pode, para cada valor de  $r$  e  $s$ , ser facilmente obtida a partir das equações (A.4.28) e (A.4.30). Substituindo as equações (2.5.13.1) e (2.5.13.2) em (2.5.14) e multiplicando a equação resultante por  $[c(m\omega)^{(r-s)/2}]$ , obtemos no segundo membro  $(-H_1)$ , sendo  $H_1$  dado pela equação (2.5.11). Então, em termos das variáveis  $p$  e  $q$ , as equações (A.4.28) e (A.4.30) podem ser respectivamente escritas

$$\begin{aligned}
S[-c\{p^r q^s\}] &= f\left(\frac{p^2}{mw} + mwq^2\right) - \\
&- \frac{cm}{\hbar(s+1)} \cdot \{p^{(r-1)} q^{(s+1)}\} + \\
&+ \frac{(r-1)}{[s+1]} S[-c(mw)^2 \{p^{(r-2)} q^{(s+2)}\}] \quad e \quad (2.5.18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S[-c(mw)^{(r-s)/2} \left\{ \frac{p^2}{mw} + mwq^2 \right\}^{(r+s)/2}] &= \\
&= f\left(\frac{p^2}{mw} + mwq^2\right) + \\
&+ \sum_{j=0}^{(r+s)/2} \frac{\left(\frac{r+s}{2}\right)!}{\left(\frac{r+s}{2} - j\right)! j!} \cdot S[-c(mw)^{(2j-s)} \{p^{(r+s-2j)} q^{2j}\}]. \quad (2.5.19)
\end{aligned}$$

Conhecida a expressão de  $S = S_1$ , a equação (2.4.11) fornece  $U_1$  e  $U_1^{-1}$ . Usando-se estas séries truncadas em (2.4.8), ao invés da série infinita, obtém-se  $H$ . Para obtermos as energias correspondentes a esta aproximação de primeira ordem, é necessário calcular os termos diagonais da representação de  $H$  na base das autofunções do oscilador harmônico. Como  $H$  é um polinômio em  $p$  e  $q$ , isto é feito através da equação (A.7.7), deduzida no apêndice 7. Esta equação fornece

$$\langle \psi_{on}'' | \{p^u q^v\} | \psi_{on}' \rangle, \text{ em função de}$$

$\langle \psi_{on}'' | \{(F)^{(u+v-s)} (F^+)^s\} | \psi_{on}' \rangle$ . Este último braket tem seu valor dado pelas equações (A.6.20), obtidas no apêndice 6. Se-

ja a equação (A.7.7) como as equações (A.6.20) contêm funções hipergeométricas. Por isto, tais funções são apresentadas no apêndice 5. Pode-se, também, desejar saber quais as funções de onda que, na transformação de representação equivalente à transformação de contato realizada, corresponde à aproximação de primeira ordem. Para tal, basta aplicar a função  $U_1$  às autofunções do oscilador harmônico.

## 2.6. Transformações de contato consecutivas

Um dos principais interesses dos espectroscopistas moleculares tem sido avaliar os níveis de energia roto-vibracionais de moléculas poliatômicas. Existem muitos trabalhos em que a mecânica quântica é utilizada em comparação com métodos experimentais. São comuns cálculos mecânico-quânticos para níveis de energia com precisão até segunda ordem, mas para precisão de ordem maior é difícil encontrar trabalhos que apresentem uma formulação geral. O método da transformação de contato tem sido utilizado por diversos autores para tal fim como Nielsen e co-autores<sup>(8,10-12)</sup>, Chedin e Cihla<sup>(19)</sup>, Whiffen<sup>(36)</sup>, Loete<sup>(30)</sup>, Geerlings, Berckmans e Figeys<sup>(27,37)</sup>, Secroum, Barbe e Jouve<sup>(15)</sup>, entre outros. À realização de transformações adicionais a uma primeira transformação de contato de um dado operador, para a obtenção de aproximações de ordem maior, eliminando-se, além do termo de primeira ordem de perturbação, termos de segunda e maiores ordens, denominaremos transformações de contato consecutivas. Existem, na literatura, diversos trabalhos para operadores de energia roto-vibracional até duas vezes transformados, com cálculos das funções S necessárias para a diagonalização das representações<sup>(14-22)</sup>. Foi publicada uma expressão por Aliev<sup>(13)</sup>, para um operador hamiltoniano k-vezes transformado, que descreve um método geral para encontrar as funções S para a diagonalização de uma correção arbitrária do operador energia roto-vibracional de ordem zero. Neste ítem, nos limitaremos a dar uma idéia geral sobre este método, obtendo apenas equações para uma segunda transformação. Obter as funções  $S_k$ , onde k dá a ordem da transformação, restringe-se, como veremos adiante, a resolver a



equação diferencial de primeira ordem (2.5.14).

Teoricamente, para obter aproximações de ordem maior na hamiltoniana, deve-se eliminar sucessivamente os termos de perturbação de primeira ordem<sup>(28)</sup>, segunda ordem, e assim sucessivamente para maiores ordens de  $\epsilon$  na hamiltoniana, através de transformações de contato consecutivas. Então, dada a hamiltoniana

$$H = \sum_{j=0}^4 \epsilon^j H_j \quad (2.6.1)$$

que, por conveniência, considera termos somente até a quarta ordem em  $\epsilon$ , para uma primeira transformação tem-se

$$H = T_1^{-1} H T_1, \quad (2.6.2)$$

onde  $T_1 = \exp(i\epsilon S_1)$  e  $T_1^{-1} = \exp(-i\epsilon S_1)$  e onde  $H$  representa o operador hamiltoniano sujeito a uma primeira transformação, de tal forma que

$$H = \sum_{j=0}^4 \epsilon^j H_j, \quad (2.6.3)$$

onde

$$H_0 = H_0, \quad (2.6.4.1)$$

$$H_1 = H_1 - i[S_1, H_0], \quad (2.6.4.2)$$

$$H_2 = H_2 - i[S_1, H_1] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_0]], \quad (2.6.4.3)$$

$$H_3 = H_3 - i[S_1, H_2] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_1]] -$$

$$- \frac{i}{3!} [S_1, [S_1, [S_1, H_0]]] \text{ e} \quad (2.6.4.4)$$

$$H_4 = H_4 - i[S_1, H_3] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_2]] - \frac{i}{3!}[S_1, [S_1, [S_1, H_1]]] +$$

$$+ \frac{1}{4!}[S_1, [S_1, [S_1, [S_1, H_0]]]]. \quad (2.6.4.5)$$

Para que, na hamiltoniana transformada, seja eliminada o termo de primeira ordem em  $\epsilon$ , basta escolher  $S_1$  de forma que  $H_1 = 0$ , ou seja,

$$H_1 = i[S_1, H_0] \text{ .} \quad (2.6.5)$$

Temos então

$$H = H_0 + \epsilon^2 H_2 + \epsilon^3 H_3 + \epsilon^4 H_4. \quad (2.6.6)$$

Uma segunda transformação deve, teoricamente, eliminar o termo em segunda ordem em  $\epsilon$  na hamiltoniana transformada duas vezes, que iremos denotar por

$$H' = T_2^{-1} H T_2 \text{ ,} \quad (2.6.7)$$

onde  $T_2 = \exp(i\epsilon^2 S_2)$  e  $T_2^{-1} = \exp(-i\epsilon^2 S_2)$ ,

de tal forma que

$$H' = H'_0 + \epsilon^2 H'_2 + \epsilon^3 H'_3 + \epsilon^4 H'_4, \quad (2.6.8)$$

onde

$$H'_0 = H_0 = H_0, \quad (2.6.9.1)$$

$$H'_2 = H_2 - i[S_2, H_0], \quad (2.6.9.2)$$

$$H'_3 = H_3 \quad e \quad (2.6.9.3)$$

$$H'_4 = H_4 - i[S_2, H_2] - \frac{1}{2}[S_2, [S_2, H_0]]. \quad (2.6.9.4)$$

Então,  $S_2$  deve ser tal que

$$H_2 = i[S_2, H_0] \quad (2.6.10)$$

e a hamiltoniana duas vezes transformada pode ser escrita

$$H' = H'_0 + \varepsilon^3 H'_3 + \varepsilon^4 H'_4.$$

A forma geral da função de transformação é, então <sup>(14)</sup>,

$$T_k = \exp(i\varepsilon^k S_k) = 1 + i\varepsilon^k S_k - \frac{1}{2}\varepsilon^{2k} S_k^2 + \dots,$$

onde  $k$  é a ordem da aproximação desejada. A forma geral para os termos individuais das hamiltonianas transformadas, válidas para  $j \geq 2$  <sup>(13)</sup>, é:

$$H_j^{(k)} = H_j^{(k-1)} + \sum_{m=0}^{\left(\frac{j-k-\delta}{2}\right)} \left[ \left(\frac{j-\delta}{k} - m\right)! \right]^{-1} (-i)^{\left(\frac{j-\delta}{k} - m\right)} K^{(k)} \left(\frac{j-\delta}{k} - m, (km+\delta)\right)$$

onde  $k$  é a ordem da transformação,  $j$  é o número do termo,  $\delta$  é o resto da divisão de  $j$  por  $k$  e

$$K \begin{pmatrix} (j-\delta) \\ k \end{pmatrix} \begin{matrix} (k) \\ -m, (km+\delta) \end{matrix} = \underbrace{[S_k, [S_k, \dots, [S_k, H_{(km+\delta)}^{(k-1)}] \dots]]}_{\begin{matrix} (j-\delta) \\ k \end{matrix} \text{ vezes}}.$$

Então, o procedimento para selecionar as funções  $S_k$ , reduz-se à resolver o comutador,

$$H_k^{(k)} = H_k^{(k-1)} - i[S_k, H_0],$$

onde  $H_k^{(k)}$  deve ser representada por uma matriz diagonal ou nula (no caso de  $r$  e  $s$  ambos pares ou nulos, teremos uma matriz diagonal e, no caso de  $r$  ou  $s$  ou ambos ímpares, conseguimos obter uma função  $S_k$  tal que  $H_k^{(k)}$  seja nula). Transformações adicionais podem ser feitas, dependendo apenas da necessidade e conveniência de fazê-las. Como se sabe, não existe ainda, experimentalmente, a necessidade de se obter teoricamente dados com aproximação muito maior do que as que podemos obter a partir de duas transformações consecutivas. Além disso, muitas vezes esbarramos em dificuldades algébricas para obter as funções  $S_k$  convenientes. O cálculo de tais funções não é tão fácil como pode sugerir a simplicidade das equações (2.6.5) e (2.6.10). O exemplo visto no item (2.5) ilustra a ilusória simplicidade destas equações.

## CAPÍTULO 3

Aplicação do Método da Transformação de Contato para o Cálculo da Energia Vibracional de uma Molécula Diatômica, com Aproximação até Segunda Ordem

3.1. Introdução

Neste capítulo, pretendemos obter uma fórmula geral para o cálculo da energia vibracional de uma molécula diatômica, com aproximação até segunda ordem, utilizando o método da transformação de contato. Inicialmente, apresentamos de forma resumida o tratamento mecânico-quântico dado às moléculas diatômicas, a fim de obter, numa aproximação de ordem zero, as autofunções e os autovalores do operador hamiltoniano que representa o movimento nuclear destas moléculas. Em seguida, pelo método comumente utilizado em teoria de perturbação, obtemos a energia com aproximação de segunda ordem. Num último item, a energia de segunda ordem é novamente obtida, a partir do mesmo hamiltoniano perturbado usando a transformação de contato.

### 3.2. Tratamento Mecânico-Quântico da Molécula Diatômica: A Aproximação de Ordem Zero <sup>(44)</sup>

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos separar os movimentos eletrônico e nuclear de uma molécula e construir uma equação de Schrödinger para cada um destes movimentos. A solução da equação de Schrödinger eletrônica nos fornece  $\psi_{el}$  e  $U(R)$ , respectivamente a função de onda eletrônica e o campo de energia potencial em que se movem os núcleos. Temos então a equação de Schrödinger para o movimento nuclear de uma molécula diatômica,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 + U(R) \right] \psi_N = E_{tot} \psi_N \quad (3.2.1)$$

onde os dois primeiros termos do primeiro membro são os operadores energia cinética para os núcleos a e b, a variável R é a distância internuclear, a função  $U(R)$  é a energia potencial (incluindo repulsão nuclear) para o movimento nuclear,  $\psi_N$  é a função de onda para o mesmo movimento e  $E_{tot}$  é a energia total da molécula, incluindo núcleos e elétrons. A equação (3.2.1) representa um problema de duas partículas que pode ser transformado num problema de uma partícula, já que a energia potencial depende apenas das coordenadas relativas aos núcleos. Por isso, podemos concluir que

$$\psi_N = \psi_{N,trans} \cdot \psi \quad e \quad (3.2.2)$$

$$E_{tot} = E_{trans} + E \quad , \quad (3.2.3)$$

onde  $\psi_{N,trans}$  é a função de onda para o movimento translacional

dos núcleos como um todo, enquanto que  $\psi$  é a função de onda para o movimento interno dos núcleos, um em relação ao outro. Supondo a molécula isolada, o movimento translacional simplesmente adiciona a quantidade constante  $E_{\text{trans}}$  à energia molecular interna  $E$ . Temos então

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R) \right] \psi = E\psi \quad , \quad (3.2.4)$$

onde usou-se a massa reduzida dos núcleos

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} \quad (3.2.5)$$

e a energia cinética de um núcleo em relação ao outro. As variáveis independentes, na equação (3.2.4), são então as coordenadas esféricas polares que fornecem a posição de um núcleo em relação ao outro,  $(\theta, \phi$  e  $R)$ , onde  $\theta$  e  $\phi$  dão a orientação do eixo nuclear em relação a um sistema de coordenadas cartesianas que tenha sua origem no centro de massa da molécula. Este sistema se translada com a molécula, mas não gira junto com ela. Como não estamos interessados no movimento translacional molecular, consideraremos este sistema de eixos XYZ fixo no espaço.

Como a energia potencial, na equação (3.2.4), depende somente de  $R$ , temos um problema de força central. Considerando a aproximação de que os movimentos rotacional e vibracional dos núcleos sejam independentes, a função de onda  $\psi$  tem então a forma

$$\psi = F(R) Y_J^M(\theta, \phi) \quad , \quad (3.2.6)$$

onde  $Y_J^M$  é um harmônico esférico e  $F$  uma função de  $R$ . Os índices  $J$  e  $M$  representam os números quânticos do momento angular para a molécula. Temos

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad e \quad (3.2.7)$$

$$M = -J, -J+1, \dots, J-1, J \quad . \quad (3.2.8)$$

O momento angular rotacional dos núcleos tem módulo  $[J(J+1)]^{1/2} \hbar$  e a componente deste momento angular, ao longo do eixo fixo no espaço  $Z$ , é  $M\hbar$ . Substituindo a equação (3.2.6) na equação (3.2.4), chegamos à equação diferencial <sup>(45)</sup>

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} [F''(R) + \frac{2}{R} F'(R)] + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \cdot F(R) + U(R) \cdot F(R) = E \cdot F(R) \quad . \quad (3.2.9)$$

Definindo

$$G(R) \equiv RF(R) \quad , \quad (3.2.10)$$

a equação (3.2.9) fica

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} G''(R) + \left[ \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + U(R) - E \right] \cdot G(R) = 0. \quad (3.2.11)$$

A energia potencial  $U(R)$ , encontrada solucionando a equação de Schrödinger eletrônica, depende não apenas de cada molécula, mas de cada estado eletrônico de cada molécula. É conveniente, então,



ao invés de utilizar uma equação de Schrödinger nuclear diferente para cada estado eletrônico molecular, usar uma forma funcional para  $U(R)$  aproximada, que represente bem a função energia potencial de muitas moléculas diatômicas. Para o estado eletrônico fundamental, sabemos que perto da posição de equilíbrio  $U(R)$  tem a aparência geral de uma parábola. De fato, como esperamos que os núcleos vibrem em torno da posição de energia potencial mínima, podemos expandir a função energia potencial numa série de Taylor em torno de  $R_e$ , a separação internuclear de equilíbrio, obtendo

$$U(R) = U(R_e) + U'(R_e)(R-R_e) + U''(R_e)\frac{(R-R_e)^2}{2!} + U'''(R_e)\frac{(R-R_e)^3}{3!} + U^{iv}(R_e)\frac{(R-R_e)^4}{4!} + \dots, \quad (3.2.12)$$

onde

$$U'(R_e) = 0, \quad (3.2.13)$$

porque, por definição, em  $R_e$  a energia potencial é mínima. Para a região próxima a  $R_e$ ,  $(R-R_e)^3$  e potências maiores de  $(R-R_e)$  apresentam valores pequenos quando comparados com os valores dos dois primeiros termos da série em (3.2.12). Podemos, então, desprezar tais termos, já que, para pequenas vibrações, geralmente a separação internuclear está bem próxima de  $R_e$  (aproximação de harmonicidade mecânica). Então, a equação (3.2.12) pode ser escrita

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2}U''(R_e)(R-R_e)^2. \quad (3.2.14)$$

Mudando a variável  $R$  para uma nova variável independente,  $q$ , a qual representa o desvio de  $R$  do seu valor de equilíbrio,

$$q \equiv R - R_e \quad (3.2.15)$$

e definindo a constante

$$k_e = U''(R_e) \quad , \quad (3.2.16)$$

a equação (3.2.14) pode ser grafada

$$U(q) \approx U(R_e) + \frac{1}{2}k_e q^2 \quad , \quad (3.2.17)$$

onde  $k_e$  é a chamada constante de força molecular no equilíbrio. Considerando a mudança de variáveis dada pela equação (3.2.15) e definindo

$$S(q) \equiv G(R) \quad , \quad (3.2.18)$$

logo

$$\frac{dS}{dq} = \frac{dG}{dR} \frac{dR}{dq} = \frac{dG}{dR} \quad e \quad \frac{d^2S}{dq^2} = \frac{d^2G}{dR^2} \quad , \quad (3.2.19)$$

a equação (3.2.11) torna-se, considerando a aproximação feita em (3.2.17),

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} S''(q) + \left[ \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(q+R_e)^2} + U(R_e) + \frac{1}{2}k_e q^2 - E \right] S(q) = 0. \quad (3.2.20)$$

Expandindo o termo  $J(J+1)\hbar^2/2\mu (q+R_e)^2$  em série de Taylor, temos

$$\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(q+R_e)^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \left[ 1 - \frac{2q}{R_e} + \frac{3q^2}{R_e^2} - \dots \right] . \quad (3.2.21)$$

Para  $R$  próximo a  $R_e$ , ou seja, para pequenas vibrações, os termos entre colchetes na equação (3.2.21) vão se tornando sucessivamente menores; por isto, podemos desprezar todos os termos após o primeiro (aproximação de harmonicidade elétrica). Finalmente, definindo a constante  $W$  como

$$W = E - U(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} , \quad (3.2.22)$$

a equação (3.2.20) pode ser escrita

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot s''(q) + \left[ \frac{1}{2}k_e q^2 - W \right] \cdot s(q) = 0 . \quad (3.2.23)$$

A equação (3.2.23) tem a mesma forma da equação de Schrödinger para um oscilador harmônico unidimensional, com uma constante de força  $k_e$ . Para que as soluções da equação (3.2.23) sejam as mesmas da equação de Schrödinger para o oscilador harmônico, as condições de contorno devem ser as mesmas. A função  $s(q)$  tem que ser nula para  $q = +\infty$ , para ser quadraticamente integrável. Entretanto, como o fator radial na função nuclear é

$$F(R) = \frac{G(R)}{R} = \frac{s(q)}{R} , \quad (3.2.24)$$

temos que impor também que  $s(q)$  seja nula para  $q = -R_e$ , que corresponde a  $R = 0$  pela equação (3.2.15), porque  $F(0) = 0$ . As fun-

ções de onda do oscilador harmônico satisfazem as condições de contorno de serem nulas em  $+\infty$  e  $-\infty$ , ao invés de  $+\infty$  e  $-R_e$ , como requerem as soluções de (3.2.23). Entretanto, as funções de onda do oscilador harmônico decrescem rapidamente fora da região classicamente permitida e, desde que o número quântico vibracional não seja muito alto, elas são aproximadamente nulas em  $-R_e$ . Logo, nenhum erro sério é introduzido ao se ignorar a diferença entre as condições de contorno dos dois casos. Portanto, podemos considerar  $S(q)$  uma função de onda do oscilador harmônico. Para o estado com número quântico vibracional  $v$ , temos então

$$S_v(q) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \cdot \frac{1}{(2^v \cdot v!)^{1/2}} \cdot H_v(\alpha^{1/2}q) \cdot \exp(-\alpha q^2/2) \quad , \quad (3.2.25)$$

onde  $H_v$  é um polinômio de Hermite definido por

$$H_n(z) \equiv (-1)^n \exp(z^2) \left[ \frac{d^n \exp(-z^2)}{dz^n} \right] \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad e$$

$$\alpha \equiv \frac{4\pi^2 \nu_e \mu}{h} \quad , \quad (3.2.26)$$

onde a frequência vibracional de equilíbrio,  $\nu_e$ , é definida por

$$\nu_e \equiv \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_e}{\mu}\right)^{1/2} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{U''(R_e)}{\mu}\right)^{1/2} \quad . \quad (3.2.27)$$

Combinando as equações (3.2.6) e (3.2.24) temos, como função de onda de ordem de aproximação zero para o movimento nuclear interno de uma molécula diatômica, correspondente à chamada aproximação biharmônica,

$$\psi = \frac{S_v(q)}{R} Y_J^M(\theta, \phi) \quad , \quad (3.2.28)$$

sendo  $S_v(q)$  dado pela equação (3.2.25). O valor de  $W$ , na equação (3.2.23), é então dado por

$$W = (v + \frac{1}{2})h\nu_e, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.2.29)$$

Usando a equação (3.2.22), a energia de ordem de aproximação zero,  $E$ , fica

$$E = U(R_e) + (v + \frac{1}{2})h\nu_e + J(J+1)hB_e, \quad (3.2.30)$$

onde definiremos a constante rotacional de equilíbrio

$$B_e \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_e}, \quad (3.2.31)$$

sendo o momento de inércia no equilíbrio,  $I_e$ , definido por

$$I_e = \mu \cdot R_e^2. \quad (3.2.32)$$

O primeiro termo do lado direito de (3.2.20) é o valor da energia eletrônica, incluindo repulsão nuclear, na posição de equilíbrio  $R_e$ . Tal valor depende do estado eletrônico considerado, sendo constante para um mesmo estado eletrônico. O segundo termo é a energia de um oscilador harmônico com constante de força  $U''(R_e)$  e chamamos a este termo energia vibracional  $E_{vib}$ . O último termo corresponde à energia de um rotor rígido com duas partículas e com momento de inércia  $\mu R_e^2$ ; chamamos a este termo energia rotacional,  $E_{rot}$ . Então, a equação (3.2.30) pode ser escrita

$$E = U_e + E_{vib} + E_{rot}, \quad (3.2.33)$$

onde evidencia-se a aproximação de movimentos rotacional e vibracional independentes. A equação (3.2.3) nos fornece então, para a energia total da molécula,

$$E_{\text{tot}} = U_e + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$$

### 3.3. Cálculo da Energia de Segunda Ordem de uma Molécula Diatômica: Método de Rayleigh-Schrödinger

No ítem anterior, obtivemos a solução de ordem zero para a equação de Schrödinger nuclear de uma molécula diatômica. Naquele ítem, para deduzir a equação (3.2.23) desprezamos os termos menores nas expansões (3.2.12) e (3.2.21) (aproximação biharmônica). Vamos, agora, considerar estes termos como uma perturbação, aumentando assim a exatidão da solução. Considerando unicamente os dois primeiros termos anteriormente negligenciados em cada uma das equações (3.2.12) e (3.2.21), a perturbação pode ser escrita<sup>(46)</sup>

$$H_1 = aq + bq^2 + cq^3 + dq^4, \quad (3.3.1)$$

onde  $q$  foi definida na equação (3.2.15) e

$$a \equiv \frac{-2J(J+1)hB_e}{R_e}, \quad b \equiv \frac{3J(J+1)hB_e}{R_e^2}, \quad (3.3.2)$$

$$c \equiv \frac{1}{6} U'''(R_e) \quad e \quad d \equiv \frac{1}{24} U^{iv}(R_e),$$

sendo  $R_e$  a distância internuclear de equilíbrio e  $U$ ,  $J$  e  $B_e$  definidas respectivamente pelas equações (3.2.1), (3.2.7) e (3.2.31). As funções de onda nucleares de ordem zero,  $\psi_{vJM}^{(0)}$ , são dadas pela equação (3.2.28), enquanto que as energias de ordem zero,  $E^{(0)}$ , são dadas pela equação (3.2.30). Desde que  $E^{(0)}$  não é afetada pelo valor de  $M$ , os níveis não perturbados são  $(2J+1)$  vezes degenerados. O conjunto das funções de onda de ordem zero forma uma base na qual a perturbação dada por (3.3.1) pode ser representada. Nes-

ta representação matricial, para um elemento com iguais valores de  $v$  e  $J$  e valores diferentes para  $M$ , temos

$$\langle \psi_{vJM'}^{(0)} | H_1 | \psi_{vJM}^{(0)} \rangle = 0, \quad \text{se } M' \neq M, \quad (3.3.3)$$

tal como acontece com  $H_0$ . A equação (3.3.3) deve-se ao fato que, como a perturbação  $H_1$  é função apenas da variável  $q$ , a integral tripla em (3.3.3) pode ser escrita como o produto de uma integral sobre  $q$  com a integral dupla

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi [Y_J^{M'}]^* Y_J^M \sin \theta d\theta d\phi, \quad M' \neq M,$$

que é nula, por causa da ortogonalidade dos harmônicos esféricos.

A correção de primeira ordem, para a energia do estado com números quânticos  $vJM$ , é <sup>(47)</sup>

$$E^{(1)} = \langle \psi_{vJM}^{(0)} | H_1 | \psi_{vJM}^{(0)} \rangle, \quad \text{ou}$$

$$E^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{S_v^* \cdot S_v}{R^2} (aq + bq^2 + cq^3 + dq^4) R^2 dR \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y_J^M|^2 \sin \theta d\theta d\phi,$$

usando a equação (3.2.28). Considerando que os harmônicos esféricos estão normalizados e que a equação (3.2.25) indica que  $S_v$  é real, temos

$$E^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} (aq + cq^3) S_v^2(q) dq + \int_{-\infty}^{\infty} (bq^2 + dq^4) S_v^2(q) dq. \quad (3.3.4)$$

Como as autofunções do oscilador harmônico ou são pares ou são ímpares,  $S_v^2(q)$  é uma função par. Então, a primeira integral em



(3.3.4) é nula e ficamos com

$$E^{(1)} = b \langle v | q^2 | v \rangle + d \langle v | q^4 | v \rangle, \quad (3.3.5)$$

onde

$$\langle v | q^2 | v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} s_v q^2 s_v dq \quad \text{e} \quad \langle v | q^4 | v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} s_v q^4 s_v dq. \quad (3.3.6)$$

Sabemos que (48)

$$\langle v' | q | v \rangle = \left(\frac{v}{2\alpha}\right)^{1/2} \delta_{v'; (v-1)} + \left[\frac{(v+1)}{2\alpha}\right]^{1/2} \delta_{v'; v+1}, \quad (3.3.7)$$

onde  $\alpha$  é definida pela equação (3.2.26), e que

$$\langle v' | q^2 | v \rangle = \sum_k \langle v' | q | k \rangle \langle k | q | v \rangle. \quad (3.3.8)$$

Substituindo (3.3.7) em (3.3.8), obtemos

$$\begin{aligned} \langle v' | q^2 | v \rangle &= \left(\frac{v'+1}{2\alpha}\right)^{1/2} \left[ \left(\frac{v}{2\alpha}\right)^{1/2} \delta_{v'; v-2} + \left(\frac{v+1}{2\alpha}\right)^{1/2} \delta_{v'; v} \right] + \\ &+ \left(\frac{v'}{2\alpha}\right)^{1/2} \left[ \left(\frac{v}{2\alpha}\right)^{1/2} \delta_{v'; v} + \left(\frac{v+1}{2\alpha}\right)^{1/2} \delta_{v'; v+2} \right]. \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

Fazendo  $v'=v$  em (3.3.9), calculamos

$$\langle v | q^2 | v \rangle = \frac{(v+1/2)}{\alpha}. \quad (3.3.10)$$

Substituindo a equação (3.3.9) em

$$\langle v' | q^4 | v \rangle = \sum_k \langle v' | q^2 | k \rangle \langle k | q^2 | v \rangle$$

e fazendo  $v'=v$  na equação resultante, temos

$$\langle v | q^4 | v \rangle = (6v^2 + 6v + 3) / 4\alpha^2 . \quad (3.3.11)$$

Substituindo as equações (3.3.10), (3.3.11), (3.3.2), (3.2.31) e (3.2.26) em (3.3.5), encontramos

$$E^{(1)} = \left( \frac{6hB_e^2}{v_e} \right) J(J+1)(v+1/2) + \frac{B_e^2 R_e^4 U^{iv}(R_e)}{8v_e^2} (2v^2 + 2v + 1) . \quad (3.3.12)$$

A correção da energia dada pela equação (3.3.12) considera os efeitos dos termos  $(bq^2 + dq^4)$ , da perturbação (3.3.1). Entretanto, como a correção de primeira ordem devida aos termos  $(aq + cq^3)$  é nula, devemos fazer a correção de segunda ordem na energia, para levar estes termos em conta. Temos as funções de onda de ordem zero corretas e podemos usar a equação<sup>(36)</sup>

$$E^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | H_1 | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} , \quad (3.3.13)$$

para a correção de segunda ordem na energia do estado  $n$ . A soma em (3.3.13) é sobre todos os estados não perturbados, exceto aqueles que tenham energia  $E_n^{(0)}$ . Em nosso problema, o estado é definido pelos números quânticos  $v, J$  e  $M$  e a energia depende apenas de  $v$  e  $J$ ; então a equação (3.3.13) torna-se

$$E^{(2)} = \sum_{v', J', M'} \frac{|\langle \psi_{v' J' M'}^{(0)} | H_1 | \psi_{v J M}^{(0)} \rangle|^2}{E_{v J}^{(0)} - E_{v' J'}^{(0)}} , \quad (3.3.14)$$

onde a marca no símbolo do somatório indica que ele não inclui os termos com ambos  $v'=v$  e  $J'=J$ . Utilizando a equação (3.2.28), vemos que as integrais em (3.3.14) são

$$\int_{-\infty}^{\infty} S_{v'}(H_1)_{op} S_v dq \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_{J'}^{M'}]^* Y_J^M \sin \theta d\theta d\phi ,$$

onde a integral angular é igual a  $\delta_{J',J} \cdot \delta_{M',M}$ . Então a equação (3.3.14) pode ser escrita

$$E^{(2)} = \sum_{v' \neq v} \frac{|\int_{-\infty}^{\infty} S_{v'}(H_1)_{op} S_v dq|^2}{E_{vJ}^{(0)} - E_{v'J}^{(0)}} .$$

Usando a equação (3.2.30) para obter as energias de ordem zero e incluindo em  $H_1$  apenas os termos  $(aq+cq^3)$ , temos

$$E^{(2)} = \sum_{v' \neq v} \frac{[aq_{v',v} + c(q^3)_{v',v}]^2}{h\nu_e(v-v')} , \quad (3.3.15)$$

onde definimos

$$q_{v',v} = \langle v' | q | v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} S_{v'} q S_v dq \quad e \quad (3.3.16)$$

$$(q^3)_{v',v} = \langle v' | q^3 | v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} S_{v'} q^3 S_v dq . \quad (3.3.17)$$

Quebrando a equação (3.3.15) em três somatórios obtemos

$$E^{(2)} = \frac{a^2}{h\nu_e} \sum_{v' \neq v} \frac{[q_{v',v}]^2}{(v-v')} + \frac{c^2}{h\nu_e} \sum_{v' \neq v} \frac{[(q^3)_{v',v}]^2}{(v-v')} + \frac{2ac}{h\nu_e} \sum_{v' \neq v} \frac{q_{v',v}(q^3)_{v',v}}{(v-v')} .$$

e, resolvendo cada um dos somatórios através da equação (3.3.7), vemos que

$$E^{(2)} = \frac{a^2}{2 \cdot \alpha h \nu_e} - \frac{c^2}{8 \alpha^3 h \nu_e} (30v^2 + 30v + 11) - \frac{3ac}{2 \alpha^2 h \nu_e} (2v + 1) . \quad (3.3.18)$$

Substituindo as equações (3.3.2), (3.2.31) e (3.2.26) em (3.3.18), calcula-se

$$E^{(2)} = - \left( \frac{4hB_e^3}{\nu_e^2} \right) J^2(J+1)^2 - \frac{5B_e^3 R_e^6 [U'''(R_e)]^2}{6h\nu_e^4} (v^2 + v + 11/30) + \frac{4B_e^3 R_e^3 U'''(R_e)}{\nu_e^3} J(J+1)(v+1/2) . \quad (3.3.19)$$

Adicionando as equações (3.2.20), (3.3.12) e (3.3.19), obtemos a expressão melhorada para a energia interna total de uma molécula diatômica,

$$E \approx U(R_e) + h\nu_e(v+1/2) + hB_e J(J+1) - h\nu_e \chi_e (v+1/2)^2 - h\alpha_e (v+1/2)J(J+1) - h\bar{D}_e J^2(J+1)^2 + hY_{00} , \quad (3.3.20)$$

onde

$$B_e \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_e} , \quad I_e \equiv \mu R_e^2 , \quad \nu_e \equiv \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{U''(R_e)}{\mu} \right]^{1/2} , \quad (3.3.21)$$

$$\nu_e \chi_e \equiv \frac{B_e^2 R_e^4}{4h\nu_e^2} \left[ \frac{10B_e R_e^2 [U'''(R_e)]^2}{3h\nu_e^2} - U^{iv}(R_e) \right] , \quad (3.3.22)$$

$$\alpha_e \equiv \frac{-2B_e^2}{v_e} \left[ \frac{2B_e R_e^3 U'''(R_e)}{h v_e^2} + 3 \right], \quad (3.3.23)$$

$$\bar{D}_e \equiv \frac{4B_e^3}{v_e^2} e \quad (3.3.24)$$

$$Y_{00} \equiv \frac{B_e^2 R_e^4}{16 h v_e^2} [U^{iv}(R_e) - \frac{14 R_e^2 B_e [U''(R_e)]^2}{9 h v_e^2}]. \quad (3.3.25)$$

Vamos considerar rapidamente o significado físico dos termos adicionais em (3.3.20), quando comparada à (3.2.30). O quarto termo no segundo membro de (3.3.20) representa uma mudança nos níveis vibracionais; a constante  $v_e \chi_e$  envolve as terceira e quarta derivadas de  $U$  em  $R_e$ , sendo consequência do desvio da função energia potencial em relação ao potencial quadrático do oscilador harmônico; esta constante é chamada de constante de anarmonicidade. O quinto termo representa uma interação entre vibração e rotação e  $\alpha_e$  é chamada de constante de acoplamento roto-vibracional. O sexto termo representa os efeitos da distorção centrífuga e  $\bar{D}_e$  é chamada constante de distorção centrífuga. O último termo é uma constante que afeta igualmente todos os níveis vibracionais, sendo  $Y_{00}$  consequência da anarmonicidade em  $U$ . A expressão (3.3.20), embora válida para os níveis vibracionais mais baixos de um estado eletrônico, não o é para níveis altos, que envolvem valores grandes de  $R$ , para os quais as expansões (3.2.12) e (3.2.21) não convergem.

### 3.4. Cálculo da energia de segunda ordem de uma molécula diatômica: método da transformação de contato

A função hamiltoniana considerada neste ítem é idêntica à do ítem anterior, podendo ser escrita, de acordo com a equação (2.1.2),

$$H = H_0 + \epsilon H_1, \quad (3.4.1)$$

onde a equação (3.2.23) indica que

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{k_e q^2}{2}$$

ou, usando a equação (3.2.27),

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{4\pi^2 \nu_e^2 \mu q^2}{2}, \quad (3.4.2)$$

que é a equação (2.5.3) substituindo-se as constantes  $m$  e  $w$  respectivamente por  $\mu$ , definida em (3.2.5) e  $2\pi\nu_e$ , definida por (3.2.27). Quanto a  $H_1$ , é definida pela equação (3.3.1). Substituindo as equações (3.4.2), (2.5.8), (3.3.1) e (2.5.12) em (2.4.10.2), obtemos

$$aq + bq^2 + cq^3 + dq^4 = i[\{S\}, \frac{p^2}{2\mu} + \frac{4\pi^2 \nu_e^2 \mu q^2}{2}]. \quad (3.4.3)$$

Por comodidade, definimos

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + S_4$$

e consideramos

$$k_m q^m = i \left[ \{S_m\}, \frac{p^2}{2\mu} + \frac{4\pi^2 v^2 \mu q^2}{e} \right], \quad m = 1, 2, 3 \text{ e } 4, \quad (3.4.4)$$

onde

$$k_1 = a, \quad k_2 = b, \quad k_3 = c \quad \text{e} \quad k_4 = d, \quad (3.4.5)$$

tendo cada  $S_m$  a forma dada pela equação (2.5.9). A substituição da equação (3.4.3) pelas quatro equações (3.4.4) explicita a retirada sucessiva dos quatro termos de  $H_1$ , um de cada vez.

Para  $m = 1, 3$ , as equações (2.5.16.2) e (2.5.16.1) fornecem respectivamente os resultados

$$S_1 = \frac{a}{2\pi h \mu v_e^2} p \quad \text{e} \quad (3.4.6)$$

$$S_3 = \frac{c}{2\pi h \mu v_e^2} (\{pq^2\} + \frac{p^3}{6\pi^2 \mu^2 v_e^2}) \quad (3.4.7)$$

Para  $m = 2, 4$ , é impossível satisfazer a equação (3.4.4) através de uma função  $S_m$  com a forma dada pela equação (2.5.9). Entretanto, a equação (2.5.19), para  $m=2$ , produz

$$S\left[-b\left\{\frac{p^2}{4\pi^2 \mu^2 v_e^2} + q^2\right\}\right] = S\left[\frac{-bp^2}{4\pi^2 \mu^2 v_e^2}\right] + S[-bq^2], \quad (3.4.8)$$

como esperado, enquanto a equação (2.5.18) leva à expressão

$$S\left[\frac{-bp^2}{4\pi^2 \mu^2 v_e^2}\right] = \frac{-b}{2\pi h \mu v_e^2} \{pq\} + S[-bq^2]. \quad (3.4.9)$$

Substituindo a equação (3.4.9) em (3.4.8), obtemos

$$S[-bq^2] = \frac{b}{4\pi h\mu v_e^2} \{pq\} + \frac{1}{2} S[-b\{\frac{p^2}{4\pi^2 \mu^2 v_e^2} + q^2\}],$$

o que indica que a variável dinâmica

$$S_2 = \frac{b}{4\pi h\mu v_e^2} \{pq\}, \quad (3.4.10)$$

quando usada em  $H_1 = bq^2$  através da equação (2.4.8), embora não produza  $H_1 = 0$ , produz um  $H_1$  cuja representação, na base das autofunções do oscilador harmônico, é diagonal. De forma análoga, para  $m=4$  temos

$$\begin{aligned} S[-d\{\frac{p^2}{4\pi^2 \mu^2 v_e^2} + q^2\}^2] &= S[\frac{-dp^4}{16\pi^4 \mu^4 v_e^4}] + \\ &+ 2S[\frac{-d}{4\pi^2 \mu^2 v_e^2} \{p^2 q^2\}] + S[-dq^4], \end{aligned} \quad (3.4.11)$$

$$S[\frac{-dp^4}{16\pi^4 \mu^4 v_e^4}] = \frac{-d}{8\pi^3 h\mu^3 v_e^4} \{p^3 q\} + 3S[\frac{-d}{4\pi^2 \mu^2 v_e^2} \{p^2 q^2\}] \quad (3.4.12)$$

$$S[\frac{-d}{4\pi^2 \mu^2 v_e^2} \{p^2 q^2\}] = \frac{-d}{6\pi h\mu v_e^2} \{pq^3\} + \frac{1}{3} S[-dq^4]. \quad (3.4.13)$$

Substituindo (3.4.13) e (3.4.12) em (3.4.11), obtemos

$$\begin{aligned} S[-d\{\frac{p^2}{4\pi^2 \mu^2 v_e^2} + q^2\}^2] &= \frac{-d}{8\pi^3 h\mu^3 v_e^4} \{p^3 q\} - \\ &- \frac{5d}{6\pi h\mu v_e^2} \{pq^3\} + \frac{8}{3} S[-dq^4], \quad \text{logo} \\ S_4 &= \frac{3d}{64\pi^3 h\mu^3 v_e^4} \{p^3 q\} + \frac{5d}{16\pi h\mu v_e^2} \{pq^3\}. \end{aligned} \quad (3.4.14)$$



Somando as equações (3.4.6), (3.4.7), (3.4.10) e (3.4.14), teremos a função  $S$  que diagonaliza a representação matricial da hamiltoniana, em primeira aproximação. Isto é feito obtendo-se  $U$  e  $U^{-1}$  através de desenvolvimentos truncados da exponencial (ítem 2.4), aplicando-as à hamiltoniana definida em (3.4.1), de acordo com a equação (2.4.8) e retendo apenas os termos até segunda ordem. Temos então

$$\begin{aligned}
 H &= (1 - i\epsilon S - \frac{\epsilon^2 S^2}{2}) (H_0 + \epsilon H_1) (1 + i\epsilon S - \frac{\epsilon^2 S^2}{2}) = \\
 &= H_0 + \epsilon (H_1 - iSH_0 + iH_0S) + \\
 &+ \epsilon^2 (-iSH_1 - \frac{S^2 H_0}{2} + iSH_1 + SH_0S - \frac{H_0 S^2}{2})
 \end{aligned} \tag{3.4.15}$$

ou, em forma matricial

$$\begin{aligned}
 [a|H|a] &= [a|H_0|a] + \epsilon ([a|H_1|a] - i[a|S_1|a][a|H_0|a] + \\
 &+ i[a|H_0|a][a|S_1|a]) + \dots,
 \end{aligned} \tag{3.4.16}$$

onde  $[a|H_0|a]$  é a matriz diagonal dos autovalores do oscilador harmônico e as outras matrizes podem ser obtidas através do uso da equação (A.7.7). Normalmente, considera-se  $\epsilon=1$  e o cálculo dos elementos das matrizes é efetuado por computador. De fato, a equação (A.7.7) é apropriada para o cálculo computacional, podendo as matrizes ser rápida e facilmente obtidas. Certamente, os elementos diagonais de  $[a|H|a]$  são os valores corrigidos da energia. Tais valores são comparáveis aos obtidos pelo método de Rayleigh-Schrö-

dingler, visto no ítem 3.3. De fato, o método da transformação de contato indica que apenas  $bq^2$  e  $dq^4$  correspondem a uma correção de primeira ordem na energia, porque  $H_1$  é uma matriz diagonal não nula para estes termos de  $H_1$ , enquanto que  $aq$  e  $cq^3$  só produzem correção de segunda ordem, porque  $H_1$  é nula para estes termos de  $H_1$ . A teoria de Rayleigh-Schrödinger, conforme sublinhado no ítem 3.3, chega exatamente à mesma conclusão. Note-se também que, no cálculo da correção de segunda ordem efetuado a partir da equação (3.3.15), incluímos apenas  $aq$  e  $cq^3$ , enquanto que no cálculo efetuado por transformação de contato, todos os termos de  $H_1$  foram considerados na obtenção de  $H_2$ . Aliás, nas equações (3.4.15) e (3.4.16) basta considerar  $H_1 = bq^2 + dq^4$  e  $S = S_2 + S_4$ , no cálculo de  $H_1$ , mas deve-se tomar as expressões completas de  $H_1$  e  $S$ , no cálculo de  $H_2$ .

## CAPÍTULO 4

Conclusão

Um dos mais ambiciosos objetivos dos espectroscopistas moleculares é, há muito tempo, a possibilidade de prever quantitativamente o espectro IV de uma molécula complexa, a partir de constantes de força conhecidas e usando parâmetros de intensidade transferidos de moléculas mais simples. Isto está cada vez mais perto de ser conseguido. Com o desenvolvimento da técnica da transformação de contato, é possível prever o efeito de diversos termos anarmônicos da hamiltoniana, nas intensidades das bandas espectrais e nas constantes de força, podendo-se analisar cada termo separadamente. Além disto, o método pode ser utilizado juntamente com outros métodos de cálculo aproximado. Neste caso, ele é frequentemente aplicado como uma etapa prévia, para simplificar o operador, quando se deseja calcular perturbação de ordem segunda ou superior; é também utilizado, com a mesma finalidade, antes de se efetuar diagonalizações numéricas de matrizes ou cálculo variacional. Muitas vezes, o procedimento mais conveniente para se avaliar perturbações roto-vibracionais é sujeitar a hamiltoniana molecular a transformações de contato sucessivas, a fim de produzir uma hamiltoniana efetiva que seja diagonal até altas ordens de aproximação, na base formada pelo conjunto das autofunções da hamiltoniana de ordem zero. O desenvolvimento eventual de expressões detalhadas de alta precisão para coeficientes de interações roto-vibracionais, em termos de constantes moleculares fundamentais, torna-se então muito mais praticável. O formalismo desenvolvido para tal fim, por Nielsen e Amat, esbarra em dificuldades algébr-

cas, mas estas podem ser contornadas utilizando-se o procedimento descrito por Niroomand-Rad e Parker. Tal procedimento consiste na escolha de uma ordem especial de retirada sequencial dos termos da hamiltoniana devendo-se para cada caso, estudar a ordem mais adequada.

Finalmente, desejamos sublinhar que a familiaridade com o método da transformação de contato, obtida no desenvolvimento deste trabalho, é de extrema importância porque nos capacita a desenvolver, futuramente, os programas de computador que nos auxiliarão no estudo teórico dos efeitos anarmônicos dos espectros no IV.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C.H. Wilcox (ed.), "Perturbation Theory and its Applications in Quantum Mechanics", John Wiley & Sons, Inc., 1966. pg. vii.
2. W.H. Shaffer, H.H. Nielsen, L.H. Thomas, Phys. Rev., 56, 895 (1939).
3. S. Silver, W.H. Shaffer, J. Chem. Phys., 9, 599 (1941).
4. W.H. Shaffer, J. Chem. Phys., 9, 607 (1941).
5. L.H. Thomas, J. Chem. Phys., 10, 532 (1942).
6. L.H. Thomas, J. Chem. Phys., 10, 538 (1942).
7. R.C. Herman, W.H. Shaffer, J. Chem. Phys., 16(5), 453 (1948).
8. H.H. Nielsen, Rev. Mod. Phys., 23, 90 (1951).
9. J.H. Van Vleck, Phys. Rev., 33, 467 (1929).
10. M. Goldsmith, G. Amat, H.H. Nielsen, J. Chem. Phys., 24(6), 1178 (1956).
11. G. Amat, M. Goldsmith, H.H. Nielsen, J. Chem. Phys., 27(4), 838 (1957).
12. G. Amat, H.H. Nielsen, J. Chem. Phys., 27(4), 845 (1957).
13. M.R. Aliev, V.T. Aleksanyan, Opt. Spectrosc., 24, 273 (1968).
14. H.M. Hanson, H.H. Nielsen, J. Mol. Spectrosc., 4, 468 (1960).
15. C. Secroun, A. Barbe, P. Jouve, J. Mol. Spectrosc., 45, 1 (1973).
16. C. Secroun, A. Barbe, P. Jouve, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 13, 1325 (1973).
17. C. Secroun, A. Barbe, P. Jouve, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 14, 1085 (1974).
18. Z. Cihla, A. Chedin, J. Mol. Spectrosc., 40, 337 (1971).

19. A. Chedin, Z. Cihla, *J. Mol. Spectrosc.*, 45, 475 (1973).
20. V.K. Wang, J. Overend, *Spectrochim. Acta*, 32A, 1043 (1976).
21. J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 64(7), 2878 (1976).
22. S.J. Yao, J. Overend, *Spectrochim. Acta*, 32A, 1059 (1976).
23. K.G. Brown, W.B. Person, *J. Chem. Phys.*, 65(6), 2367 (1976).
24. M.L. La Boda, J. Overend, *Spectrochim. Acta*, 32A, 1033 (1976).
25. W.B. Person, J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 66(4), 1442 (1977).
26. W.G. Golden, C. Marcott, J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 68(5),  
2081 (1978).
27. P. Geerlings, D. Berckmans, H.P. Figeys, *J. Mol. Struct.*, 57,  
283 (1979).
28. A. Niroomand-Rad, P.M. Parker, *J. Mol. Spectrosc.*, 75, 454  
(1979).
29. A. Niroomand-Rad, P.M. Parker, *J. Mol. Spectrosc.*, 85, 40  
(1981).
30. M. Loete, *Can. J. Phys.*, 61, 1242 (1983).
31. J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, 103, 125 (1984).
32. J.K.G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, 103, 350 (1984).
33. P.I. Gaev, Yu.S. Makushkin, Vl.G. Teterev, *Opt. Spectrosc.*,  
(USSR) 44(2), 234 (1978).
34. V.I. Perevalov, V.G. Tyuterev, *Opt. Spectrosc.*, (USSR), 51(4),  
354 (1981).
35. K. Scanlon, R.A. Eades, D.A. Dixon, J. Overend, *J. Phys. Chem.*,  
85, 2878 (1981).
36. D.H. Whiffen, *Spectrochim. Acta*, 41A(1/2), 1 (1985).
37. D. Berckmans, H.P. Figeys, P. Geerlings, *J. Mol. Struct.*, 148,  
81 (1986).
38. F.L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill Book

- Company, 1968. pg. 249-254.
39. L.I. Schiff, "Quantum Mechanics", 3ª ed., McGraw-Hill  
Kagakusha, 1955. pg. 245-248.
40. P.A.M. Dirac, "Quantum Mechanics", 3ª ed., Oxford, 1947. pg.  
84-87.
41. H. Goldstein, "Classical Mechanics", Addison-Wesley Press,  
Inc., 1950. pg. 252-256.
42. Ibid. referência 38. pg. 44.
43. Ibid. referência 41. pg. 215.
44. I.N. Levine, "Molecular Spectroscopy", John Wiley & Sons, Inc.,  
1975. pg. 142-148.
45. Ibid. referência 44. pg. 38.
46. Ibid. referência 44, pg. 149-155.
47. Ibid. referência 44. pg. 35-37.
48. Ibid. referência 44. pg. 124.
49. G. Arfken, "Mathematical Methods for Physicists", 2ª ed.,  
Academic Press, 1970. pg. 259-264.
50. A.S. Davydov, "Theory of Molecular Excitons", Plenum Press,  
N.Y., 1971. pg. 298-300.
51. C.R. Chester, "Techniques in Partial Differential Equations",  
McGraw-Hill, N.Y., 1971. pg. 1-9.
52. Ibid. referência 49. pg. 632.
53. Ibid. referência 38. pg. 60-65.
54. Ibid. referência 39. pg. 183.
55. Ibid. referência 49. pg. 302-305.
56. Ibid. referência 49. pg. 262.

## APÊNDICE 1

Expansão em série de Taylor de uma função de duas variáveis não comutativas

Para a expansão em série de Taylor de uma função de uma variável, em torno do ponto  $x = a$ , temos <sup>(49)</sup>

$$\begin{aligned} f(x) &= f(a) + (x-a) \frac{df}{dx}(a) + \frac{(x-a)^2}{2!} \frac{d^2f}{dx^2}(a) + \dots = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(x-a)^n}{n!} \frac{d^{(n)}f}{dx^n}(a) . \end{aligned} \quad (\text{A.1.1})$$

Como  $\frac{d^{(n)}f}{dx^n}(a)$  é uma constante, ela comuta com  $(x-a)^n$ . Se  $a = 0$ , temos a série de McLaurin.

Para a expansão em série de Taylor de uma função de duas variáveis não comutativas, que seja invariante à comutação destas variáveis, em torno do ponto  $x = a$  e  $y = b$ , temos

$$\begin{aligned} f(x,y) &= f(a,b) + [(x-a) \frac{\partial f}{\partial x}(a,b) + (y-b) \frac{\partial f}{\partial y}(a,b)] + \\ &+ \frac{1}{2!} [(x-a) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(a,b) + ((x-a)(y-b) + (y-b)(x-a)) \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}(a,b) + \\ &+ (y-b) \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(a,b)] + \frac{1}{3!} [(x-a) \frac{\partial^3 f}{\partial x^3}(a,b) + \\ &+ ((x-a)^2(y-b) + (y-b)(x-a)^2 + (x-a)(y-b)(x-a)) \frac{\partial^3 f}{\partial x^2 \partial y}(a,b) + \\ &+ ((x-a)(y-b)^2 + (y-b)^2(x-a) + (y-b)(x-a)(y-b)) \frac{\partial^3 f}{\partial x \partial y^2}(a,b) + \\ &+ (y-b) \frac{\partial^3 f}{\partial y^3}(a,b)] + \dots . \end{aligned} \quad (\text{A.1.2})$$



Na equação (A.1.2), foi suposto que a função  $f(x,y)$  é tal que o valor das derivadas parciais independe da ordem de derivação. Por isto,  $\frac{\partial^{r+s}}{\partial x^r \partial y^s} f(a,b)$  é um coeficiente constante de  $\frac{(r+s)!}{r!s!}$  parcelas somativas. Numa álgebra comutativa, tais parcelas são todas iguais entre si, logo a equação (A.1.2) pode ser escrita<sup>(49)</sup>

$$f(x,y) = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(x-a)^r (y-b)^s}{r!s!} \frac{\partial^{r+s}}{\partial x^r \partial y^s} f(a,b) . \quad (\text{A.1.3})$$

Para mantermos, numa álgebra não comutativa, a mesma forma da equação (A.1.3), válida para álgebra comutativa, usa-se a soma totalmente simétrica  $\{p_k^r q_j^s\}$ , definida no item 2.2 do capítulo 2. Neste formalismo,  $\{(x-a)^r (y-b)^s\}$  simboliza a soma das  $\frac{(r+s)!}{r!s!}$  parcelas cujo coeficiente é  $\frac{\partial^{r+s}}{\partial x^r \partial y^s} f(a,b)$ , na equação (A.1.2), multiplicada pelo fator  $\frac{r!s!}{(r+s)!}$ . Então, a equação (A.1.2), quando  $x$  e  $y$  não comutam, pode ser escrita sob a forma compacta

$$f(x,y) = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\{(x-a)^r (y-b)^s\}}{r!s!} \frac{\partial^{r+s}}{\partial x^r \partial y^s} f(a,b) . \quad (\text{A.1.4})$$

A equação (A.1.4) contém a equação (A.1.3) porque, se  $x$  e  $y$  comutarem,  $\{(x-a)^r (y-b)^s\} = (x-a)^r (y-b)^s$ .

Aplicando a equação (A.1.4) à função  $\exp(\alpha p + \beta q)$ , em torno do ponto  $(0,0)$ , obtemos<sup>(6)</sup>

$$\exp(\alpha p + \beta q) = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\alpha^r \beta^s}{r!s!} \{p^r q^s\} . \quad (\text{A.1.5})$$

Aplicando a equação (A.1.1) às funções  $\exp(\alpha p)$  e  $\exp(\beta q)$ , em torno do mesmo ponto, temos

$$\exp(\alpha p) \cdot \exp(\beta q) = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\alpha^r \beta^s}{r!s!} p^r q^s . \quad (\text{A.1.6})$$

Impondo as relações de comutação dadas pelas equações (2.2.12), obtêm-se

$$\{p^r q^s\} = r!s! \sum_v \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^v \frac{p^{(r-v)} q^{(s-v)}}{(r-v)!(s-v)!v!}, \quad (\text{A.1.7})$$

onde  $v$  varia desde zero até ao menor entre  $r$  e  $s$ . Substituindo-se a equação (A.1.7) em (A.1.5) e os somatórios em  $r, s$  e  $v$  por somatórios em  $t = r-v, u = s-v$  e  $v$ , temos

$$\exp(\alpha p + \beta q) = \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{u=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\alpha^{t+v} \beta^{u+v}}{t!u!v!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^v p^t q^u. \quad (\text{A.1.8})$$

Usando a equação (A.1.1) para efetuar o desenvolvimento em série de potências de  $\hbar$  de  $\exp(i\hbar\alpha\beta/2)$  e a equação (A.1.6), obtêm-se

$$\exp(\alpha p) \exp(\beta q) \exp(i\hbar\alpha\beta/2) = \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{u=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\alpha^{t+v} \beta^{u+v}}{t!u!v!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^v p^t q^u. \quad (\text{A.1.9})$$

Comparando-se as equações (A.1.8) e (A.1.9) nota-se que<sup>(50)</sup>

$$\exp(\alpha p + \beta q) = \exp(\alpha p) \exp(\beta q) \exp(i\hbar\alpha\beta/2) = \exp(\beta q) \exp(\alpha p) \exp(-i\hbar\alpha\beta/2), \quad (\text{A.1.10})$$

onde a segunda igualdade pode ser demonstrada de forma análoga à usada para a primeira. A segunda igualdade indica que

$$\exp(\alpha p) \exp(\beta q) = \exp(\beta q) \exp(\alpha p) \exp(-i\hbar\alpha\beta). \quad (\text{A.1.11})$$

Deve-se ressaltar que, embora as variáveis  $p$  e  $q$  não comutem entre si, a função  $\exp(\alpha p + \beta q)$  não contém produtos entre estas variáveis,

assim como todas as derivadas desta função. Isto permite o cálculo dos valores numéricos das derivadas  $\frac{\partial^{r+s} f}{\partial x^r \partial y^s}(a,b)$ , que aparecem no segundo membro da equação (A.1.4), mediante a simples substituição dos valores numéricos  $x=a$  e  $y=b$  nas expressões algébricas das derivadas, em função de  $x$  e  $y$ , o que leva à equação (A.1.5) (no caso,  $x=p$ ,  $y=q$  e  $a=b=0$ ). Se tal substituição fosse efetuada num caso em que a função e suas derivadas não fossem invariantes à comutação das variáveis, o cálculo do valor numérico da derivada não poderia ser efetuado através da multiplicação aritmética comum, porque esta é comutativa, o que faz com que o valor numérico assim obtido seja invariante à comutação de variáveis, contrariando a hipótese inicial.

## APÊNDICE 2

Expansão em série do comutador de dois polinômios em q e p

A partir da definição de comutador, dada pela equação (2.2.13), tem-se

$$[ \{A\}, \{B\} ] = \{A\} \{B\} - \{B\} \{A\} , \quad (\text{A.2.1})$$

onde as chaves indicam as somas totalmente simétricas apresentadas no item 2.2. Definindo as funções

$$A = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\alpha^r \beta^s}{r!s!} p^r q^s \quad e \quad (\text{A.2.2})$$

$$B = \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{u=0}^{\infty} \frac{\gamma^t \delta^u}{t!u!} p^t q^u , \quad (\text{A.2.3})$$

nota-se que

$$\{A\} = \exp(\alpha p + \beta q) \quad e \quad \{B\} = \exp(\gamma p + \delta q) , \quad (\text{A.2.4})$$

de acordo com a equação (A.1.5). As equações (A.2.2) e (A.2.3) indicam que

$$\frac{\partial^n A}{\partial q^n} = \beta^n A, \quad \frac{\partial^n A}{\partial p^n} = \alpha^n A, \quad \frac{\partial^n B}{\partial q^n} = \delta^n B \quad e \quad \frac{\partial^n B}{\partial p^n} = \gamma^n B \quad (\text{A.2.5})$$

e que

$$AB = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{u=0}^{\infty} \frac{\alpha^r \beta^s \gamma^t \delta^u}{r!s!t!u!} p^r q^s p^t q^u, \quad \text{logo}$$

$$\{AB\} = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{u=0}^{\infty} \frac{\alpha^r \beta^s \gamma^t \delta^u}{r!s!t!u!} \{p^{(r+t)} q^{(s+u)}\} ,$$

porque o termo entre chaves é comutativo. Substituindo os somatórios em  $r$ ,  $s$ ,  $t$  e  $u$  por somatórios em  $x = r+t$  e  $y = s+u$ ,  $r$  e  $s$ , onde  $r$  é um inteiro que varia entre 0 e  $x$  e  $s$  é um inteiro que varia entre 0 e  $y$ , pode-se escrever

$$\{AB\} = \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} \{p^x q^y\} \sum_{r=0}^x \frac{\alpha^r \gamma^{(x-r)}}{r!(x-r)!} \sum_{s=0}^y \frac{\beta^s \delta^{(y-s)}}{s!(y-s)!} . \quad (A.2.6)$$

Considerando o desenvolvimento binomial

$$(a+b)^m = \sum_{n=0}^m \frac{m!}{n!(m-n)!} a^n b^{(m-n)} ,$$

a equação (A.2.6) pode ser grafada

$$\{AB\} = \sum_{x=0}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} \frac{(\alpha+\gamma)^x}{x!} \cdot \frac{(\beta+\delta)^y}{y!} \{p^x q^y\} , \text{ ou}$$

$$\{AB\} = \exp[(\alpha+\gamma)p + (\beta+\delta)q] . \quad (A.2.7)$$

A equação (A.1.10) indica que

$$\exp(\alpha p + \beta q) \cdot \exp(\gamma p + \delta q) = \exp(\alpha p) \exp(\beta q) \exp(\gamma p) \exp(\delta q) \exp[i\hbar(\alpha\beta + \gamma\delta)/2] ,$$

ou

$$\exp(\alpha p + \beta q) \exp(\gamma p + \delta q) = \exp[(\alpha+\gamma)p] \cdot \exp[(\beta+\delta)q] \cdot \exp[i\hbar(\alpha\beta + \gamma\delta + 2\beta\gamma)/2] , \quad (A.2.8)$$

por causa da equação (A.1.11). Usando a equação (A.1.10) no segundo membro da equação (A.2.8), obtêm-se

$$\exp(\alpha p + \beta q) \cdot \exp(\gamma p + \delta q) = \exp[(\alpha + \gamma)p + (\beta + \delta)q] \exp[i\hbar(\beta\gamma - \alpha\delta)/2]. \quad (\text{A.2.9})$$

Substituindo as equações (A.2.4) e (A.2.7) em (A.2.9), conclui-se que

$$\{A\}\{B\} = \{AB\} \exp[i\hbar(\beta\gamma - \alpha\delta)/2]. \quad (\text{A.2.10})$$

Desenvolvendo  $\exp[i\hbar(\beta\gamma - \alpha\delta)/2]$  em série de potências de  $\hbar$ , a equação (A.2.10) pode ser escrita

$$\{A\}\{B\} = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{1}{t!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^t (\beta\gamma - \alpha\delta)^t \{AB\}.$$

Utilizando nesta última equação o desenvolvimento binomial

$$(\beta\gamma - \alpha\delta)^t = \sum_{n=0}^t (-1)^{(t-n)} \beta^n \gamma^n \alpha^{(t-n)} \delta^{(t-n)} \frac{t!}{n!(t-n)!}$$

e as equações (A.2.5), obtêm-se

$$\{A\}\{B\} = \left\{ \sum_{t=0}^{\infty} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^t \sum_{n=0}^t \frac{(-1)^{(t-n)}}{n!(t-n)!} \frac{\partial^t_A}{\partial q^n \partial p^{(t-n)}} \frac{\partial^t_B}{\partial p^n \partial q^{(t-n)}} \right\} \quad (\text{A.2.11})$$

A equação (A.2.11) pode também ser grafada<sup>(6)</sup>

$$\begin{aligned} \{A\}\{B\} = & \{AB\} + \frac{i\hbar}{2} \left\{ \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q} \right\} - \\ & - \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial p^2} \frac{\partial^2 B}{\partial q^2} - \frac{\partial^2 A}{\partial q \partial p} \frac{\partial^2 B}{\partial q \partial p} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial q^2} \frac{\partial^2 B}{\partial p^2} \right\} - \dots \end{aligned} \quad (\text{A.2.12})$$

De modo análogo ao usado para deduzir a equação (A.2.10), pode-se notar que

$$\{B\}\{A\} = \{AB\} \exp[i\hbar(\alpha\delta - \beta\gamma)/2],$$

o que produz

$$\{B\}\{A\} = \left\{ \sum_{t=0}^{\infty} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^t \sum_{n=0}^t \frac{(-1)^n}{n!(t-n)!} \frac{\partial^t A}{\partial q^n \partial p^{(t-n)}} \frac{\partial^t B}{\partial p^n \partial q^{(t-n)}} \right\}, \quad (\text{A.2.13})$$

ou

$$\begin{aligned} \{B\}\{A\} &= \{AB\} - \frac{i\hbar}{2} \left\{ \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q} \right\} - \\ &- \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial p^2} \frac{\partial^2 B}{\partial q^2} - \frac{\partial^2 A}{\partial q \partial p} \frac{\partial^2 B}{\partial q \partial p} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial q^2} \frac{\partial^2 B}{\partial p^2} \right\} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.2.14})$$

Comparando-se os segundos membros das equações (A.2.12) e (A.2.14), percebe-se que o primeiro, terceiro, quinto, ... termos são respectivamente iguais; enquanto que o segundo, quarto, ... termos apresentam respectivamente módulos iguais e sinais opostos. Substituindo-se as equações (A.2.11) e (A.2.13), ou (A.2.12) e (A.2.14) em (A.2.1), obtém-se<sup>(6)</sup>

$$\begin{aligned} [\{A\}, \{B\}] &= \left\{ \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(i\hbar)^t (2t+1)}{2^{2t}} \sum_{n=0}^{2t+1} \frac{(-1)^{(n+1)}}{n!(2t+1-n)!} \frac{\partial^{(2t+1)} A}{\partial q^n \partial p^{(2t+1-n)}} \frac{\partial^{(2t+1)} B}{\partial p^n \partial q^{(2t+1-n)}} \right\} = \\ &= i\hbar \left\{ \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q} \right\} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.2.15})$$

Os termos subsequentes, no segundo membro da segunda igualdade, envolvem derivadas de ordem ímpar superior à primeira ordem.

A equação (A.2.15) foi deduzida considerando-se as definições (A.2.2) e (A.2.3). Entretanto, se A e B fossem dois polinômios quaisquer, formados por somas de monômios  $p_k^r q_j^s$ , sendo  $r, s = 0, 1, 2, \dots$ , {A} e {B} poderiam ser decompostos em séries de exponenciais. Isto torna a equação (A.2.15) válida sempre que A e B forem polinômios em  $p_k$  e  $q_j$ .

## APÊNDICE 3

Equações diferenciais parciais de primeira ordemTeoria Geral (51)1. Números e cossenos diretores. Derivada direcional.

A inclinação no ponto  $(x,y)$  de uma curva plana é definida através de um único número real, que pode ser a razão  $(b/a)$  de um par de números reais  $(a,b)$ , chamados "números diretores". Se tivermos mais do que duas dimensões, será necessário mais do que um número real para definir a inclinação. No plano, um par de números diretores é, portanto, sempre definido a menos de um real multiplicativo  $\lambda$ , diferente de zero, já que  $(\lambda a, \lambda b)$  corresponde à mesma direção definida por  $(a,b)$ . Isto nos permite impor aos números diretores a condição de normalização

$$a^2 + b^2 = 1 . \quad (\text{A.3.1})$$

Sempre que  $a^2 + b^2 \neq 1$ , basta multiplicar os números diretores pelo fator de normalização  $N$  e impor

$$N^2 a^2 + N^2 b^2 = 1 ,$$

que define

$$N = \frac{1}{(a^2 + b^2)^{1/2}} .$$

Um conjunto de números diretores normalizados de acordo com a equação (A.3.1) forma um conjunto de "cossenos diretores".



No plano, cada inclinação corresponde a um único e bem definido par de cossenos diretores. A nomenclatura "cosseno" justifica-se porque, sendo  $a$  e  $b$  reais, a equação (A.3.1) impõe

$$-1 \leq a \leq 1 \quad \text{e} \quad -1 \leq b \leq 1 .$$

Fazendo  $a = \cos \alpha$  e  $b = \cos \beta$ , podemos então escrever  $(\cos \alpha, \cos \beta)$  como o par de cossenos diretores. A equação (A.3.1) indica então que

$$\cos^2 \beta = \sin^2 \alpha \quad \text{ou} \quad \cos \beta = \pm \sin \alpha .$$

Se considerarmos  $\alpha$  o ângulo entre o sentido positivo da reta tangente à curva no ponto  $(x, y)$  e o semi-eixo positivo  $x$ , esta última equação permite que  $\beta$  seja o ângulo entre o sentido positivo da mesma reta e o semi-eixo positivo  $y$ . Definindo um único sentido de rotação como positivo para os dois ângulos e medindo-os sempre a partir do respectivo semi-eixo, teremos sempre

$$\beta = \alpha - \frac{\pi}{2} ,$$

que corresponde ao caso particular  $\cos \beta = \sin \alpha$ . A inclinação, então, será

$$\frac{b}{a} = \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{dy}{dx} . \quad (\text{A.3.2})$$

O vetor unitário na direção e sentido da reta tangente à curva no ponto  $(x, y)$  será

$$\vec{e}_\gamma = \cos \alpha \vec{i} + \cos \beta \vec{j} . \quad (\text{A.3.3})$$

Os números diretores,  $a = \lambda \cos \alpha$  e  $b = \lambda \cos \beta$ , correspondem ao vetor

$$\vec{v} = a\vec{i} + b\vec{j} ,$$

de módulo  $|\lambda|$ , direção igual à de  $\vec{e}_\gamma$  e sentido igual ou oposto à  $\vec{e}_\gamma$ , dependendo de ser  $\lambda > 0$  ou  $\lambda < 0$ , respectivamente.

Supondo que a curva seja dada na forma paramétrica

$$x = X(t) \quad \text{e} \quad y = Y(t) , \quad (\text{A.3.4})$$

definindo

$$\frac{dx}{dt} = X'(t) = a(t) \quad \text{e} \quad \frac{dy}{dt} = Y'(t) = b(t) , \quad (\text{A.3.5})$$

temos

$$\frac{b(t)}{a(t)} = \frac{Y'(t)}{X'(t)} = \frac{dy/dt}{dx/dt} = \frac{dy}{dx} . \quad (\text{A.3.6})$$

Comparando com a equação (A.3.2) notamos que, para cada valor de  $t$ ,  $X'(t)$  e  $Y'(t)$  são números diretores que definem a inclinação da curva em cada um de seus correspondentes pontos  $(x, y)$ . Não precisam, entretanto, ser cossenos diretores (a condição  $a^2 + b^2 = 1$  só ocorre se o parâmetro escolhido for  $t = s$ , o comprimento do arco da curva).

Suponha a função  $u(x, y)$ , definida numa região do plano

xy. Define-se a derivada direcional  $u_\gamma$  de  $u$ , no ponto  $(x,y)$  e na direção e sentido  $\gamma$ , determinados pelos cossenos diretores  $\cos \alpha$  e  $\cos \beta$ , por

$$u_\gamma = \cos \alpha \frac{\partial u}{\partial x} + \cos \beta \frac{\partial u}{\partial y} = \vec{e}_\gamma \cdot \vec{\nabla} u, \quad (\text{A.3.7})$$

por causa da equação (A.3.3), onde  $u_\gamma$  é a projeção do gradiente de  $u$  na direção e sentido  $\gamma$ . Se  $C$  for uma curva dada parametricamente pelas equações (A.3.4), os valores de  $u$ , para os pontos em  $C$ , são

$$u(x,y) = u[X(t), Y(t)] = \hat{u}(t),$$

onde  $\hat{u}(t)$  representa os valores da função  $u(x,y)$  sobre a curva  $C$ , em função de  $t$ . Temos, então,

$$\begin{aligned} \hat{u}'(t) &= \frac{dx}{dt} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial u}{\partial y} = X'(t) \frac{\partial u}{\partial x} + Y'(t) \frac{\partial u}{\partial y} = \\ &= a(t) \frac{\partial u}{\partial x} + b(t) \frac{\partial u}{\partial y}. \end{aligned} \quad (\text{A.3.8})$$

Como, de acordo com a equação (A.3.5),  $(a,b)$  são os números diretores  $a = \lambda \cos \alpha$  e  $b = \lambda \cos \beta$ , as equações (A.3.6) e (A.3.7) indicam que  $\hat{u}'(t)$  é proporcional à derivada direcional de  $u$  na direção da curva  $C$ , em qualquer ponto de  $C$ , ou seja,

$$\hat{u}'(t) = \lambda u_\gamma \quad (\text{A.3.9})$$

## 2. O Problema de Cauchy.

Seja a equação diferencial, a que chamaremos EDP,

$$a(x,y) \frac{\partial u(x,y)}{\partial x} + b(x,y) \frac{\partial u(x,y)}{\partial y} = c(x,y)u(x,y) . \quad (\text{A.3.10})$$

Esta equação é:

- a) de primeira ordem, porque a derivada de maior ordem é de primeira;
- b) homogênea de primeira ordem em  $u$ , porque se substituirmos  $u$  por  $\lambda u$  na EDP, a equação será multiplicada por  $\lambda^1$ ;
- c) linear, porque escrevendo a equação na forma

$$Lu = 0,$$

$L$  é um operador que apresenta a propriedade de linearidade

$$L(a\psi_1 + b\psi_2) = aL\psi_1 + bL\psi_2.$$

### 2.1. O problema de Cauchy quando $c(x,y) = 0$

Chamaremos EDPO à EDP, quando  $c(x,y) = 0$ . Admitindo que exista uma curva  $C$ , dada em forma paramétrica pelas equações (A.3.4) e tal que, para todo ponto em  $C$ , as equações (A.3.5) sejam grafadas, respectivamente,

$$\frac{dx}{dt} = X'(t) = a(x,y) = a[X(t), Y(t)] = \hat{a}(t) \text{ e } (\text{A.3.11.1})$$

$$\frac{dy}{dt} = Y'(t) = b(x,y) = b[X(t), Y(t)] = \tilde{b}(t), \quad (\text{A.3.11.2})$$

onde  $\tilde{a}(t)$  e  $\tilde{b}(t)$  são respectivamente os valores das funções  $a(x,y)$  e  $b(x,y)$  sobre a curva  $C$ , temos que, de acordo com as equações (A.3.10), (A.3.11), (A.3.8) e (A.3.9), para todo ponto em  $C$  a EDPO pode ser escrita

$$\frac{dx}{dt} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial u}{\partial y} = \hat{u}'(t) = \lambda u_{\gamma} = 0, \quad (\text{A.3.12})$$

ou seja, a derivada direcional de  $u(x,y)$  ao longo da curva  $C$  deve ser nula. Em outras palavras,  $u(x,y)$  é constante ao longo de uma curva  $C$  definida pelas equações (A.3.4) e tal que as equações (A.3.11) sejam satisfeitas. Em geral, as funções  $a(x,y)$  e  $b(x,y)$  correspondem a uma família infinita de curvas que satisfazem, cada uma delas, as condições (A.3.11). Estas curvas diferem entre si de acordo com o valor de um parâmetro  $\tau$ , que varia continuamente de uma curva para outra. A função  $u(x,y)$  é, então, constante ao longo de cada uma destas curvas, dependendo o valor da constante da curva em questão. Se conhecermos os valores de  $u(x,y)$  ao longo de uma curva  $\Gamma$  que corte todas as curvas  $C$  da família, conheceremos então os valores de  $u(x,y)$  em toda a região do plano  $xy$  em que esta função é definida. Portanto, dados:

- (1) a EDPO,
- (2) a curva inicial  $\Gamma$ , onde

$$x = \Phi(\tau) \quad e \quad y = \phi(\tau), \quad (\text{A.3.13})$$

que corta todas as curvas  $C$  e

(3) os valores de

$$u(x,y) = \omega(\tau) \quad (\text{A.3.14})$$

sobre a curva  $\Gamma$ , pode-se tentar obter a função  $u(x,y)$  que satisfaz a EDPO numa região do plano  $xy$  que contém  $\Gamma$  e que, sobre  $\Gamma$ , se reduz aos valores dados por  $\omega(\tau)$ . A este problema, chama-se Problema de Cauchy.

Para resolver o Problema de Cauchy, deve-se então:

- (a) montar as equações (A.3.11), que serão chamadas equações características da EDPO dada.
- (b) Como  $t$  não aparece explicitamente em  $a(x,y)$  e  $b(x,y)$ , podemos obter, por divisão entre as duas equações características, a equação diferencial ordinária de primeira ordem linear

$$\frac{dy}{dx} = \frac{b(x,y)}{a(x,y)}, \quad (\text{A.3.15})$$

cuja solução é a família infinita de curvas  $C$ , diferenciadas entre si por um parâmetro  $\tau$ ,

$$x = X(t,\tau) \quad \text{e} \quad y = Y(t,\tau), \quad (\text{A.3.16})$$

que são chamadas curvas características da EDPO. A solução  $u(x,y)$  de uma EDPO é constante sobre as curvas características da EDPO.

- (c) Como as equações (A.3.11) são invariantes à translação da variável independente  $t$ , o ponto de cada característica em que

$t = 0$  pode ser definido arbitrariamente e independentemente em cada curva característica. Define-se então que, em cada curva característica,  $t = 0$  no cruzamento com a curva inicial  $\Gamma$  ou, em outras palavras,  $t = 0$  sobre a curva  $\Gamma$ . Impõe-se então, às soluções dadas pelas equações (A.3.16), as condições iniciais

$$X(0, \tau) = \phi(\tau) \quad \text{e} \quad Y(0, \tau) = \psi(\tau) . \quad (\text{A.3.17})$$

- (d) A equação (A.3.12) indica que  $u(x, y)$  independe de  $t$ , o que é o mesmo que dizer que  $u(x, y)$  é constante sobre as características. Entretanto, o valor de  $u(x, y)$ , em geral, muda quando mudamos de curva característica, ou seja, quando alteramos o valor de  $\tau$ . Como o cálculo do valor de  $u(x, y)$  dá o mesmo resultado para qualquer  $t$ , escolhemos  $t = 0$  porque, de acordo com as condições iniciais dadas nas equações (A.3.17), para  $t = 0$  estaremos sobre a curva inicial  $\Gamma$ , dada, sobre a qual  $u(x, y)$  toma os valores  $\omega(\tau)$  conhecidos. Entretanto, como  $u(x, y)$  não varia com  $t$ , se  $u(x, y) = \omega(\tau)$  sobre  $\Gamma$ ,  $u(x, y) = \omega(\tau)$  em toda a região do plano  $xy$  em que a função  $u(x, y)$  é definida. Para cada ponto  $(x, y)$  desta região, basta saber qual o valor do parâmetro  $\tau$  da curva característica que passa por este ponto, para aplicarmos a equação (A.3.14).

O valor de  $\tau$  em função de  $x$  e  $y$ , pode ser obtido a partir das equações (A.3.16), explicitando  $\tau$  ao invés de  $x$  e  $y$ . Substituindo  $\tau$ , como função de  $x$  e  $y$ , em  $\omega(\tau)$ , temos a solução do Problema de Cauchy, porque a função assim obtida é  $u(x, y)$ , de acordo com a equação (A.3.14).

(e) É necessário que seja possível explicitar  $\tau$  em função de  $x$  e  $y$ , nas equações (A.3.16). Para assegurar que isto é possível, é necessário e suficiente que o jacobiano

$$\frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial y}{\partial \tau} - \frac{\partial x}{\partial \tau} \frac{\partial y}{\partial t} \neq 0 .$$

Substituindo os valores de  $\frac{\partial x}{\partial t}$  e  $\frac{\partial y}{\partial t}$  dados pelas equações (A.3.11), onde  $\tau$  é constante porque o ponto  $(x,y)$  está sobre uma curva característica e os valores de  $\frac{\partial x}{\partial \tau}$  e  $\frac{\partial y}{\partial \tau}$ , obtidos a partir das equações (A.3.13), onde  $t$  é uma constante nula, obtemos, para qualquer ponto comum à curva inicial  $\Gamma$  e a uma das curvas características  $C$ ,

$$a(x,y) \phi'(\tau) - b(x,y) \Phi'(\tau) \neq 0 . \quad (\text{A.3.18})$$

Então, para que o Problema de Cauchy seja resolvível, é necessário que a EDPO fornecida e a curva inicial  $\Gamma$  dada sejam tais que a equação (A.3.18) seja satisfeita.

Se a equação (A.3.18) não for satisfeita, teremos

$$a\phi' - b\Phi' = 0, \quad \text{ou} \quad \frac{b}{a} = \frac{\phi'}{\Phi'} ,$$

isto é, a inclinação  $\frac{dy}{dx}$  das curvas características ( $b/a$ , equação (A.3.15)) e inicial ( $\phi'/\Phi'$ , equação (A.3.13)) será a mesma em todo ponto  $(x,y)$  comum às duas curvas, ou seja, a curva inicial  $\Gamma$  tangenciará a curva característica  $C$ , em um ou mais pontos. As curvas  $\Gamma$  e  $C$  devem se interceptar em um e apenas um ponto comum, ou seja,  $\Gamma$  deve cruzar todas as características, conforme a hipótese inicial (ítems (b) e (c) do parágrafo anterior). A equação (A.3.18)



é apenas a expressão analítica desta hipótese e, sendo satisfeita, será possível explicitar  $\tau = \tau(x,y)$  nas equações (A.3.16). Existem casos em que, mesmo não sendo satisfeita a equação (A.3.18), existe solução para o Problema de Cauchy, mas isto está além das finalidades deste trabalho.

## 2.2. O Problema de Cauchy quando $c(x,y) \neq 0$

A expressão da EDP, dada pela equação (A.3.10), ao longo de uma curva característica C de sua correspondente EDPO, pode ser escrita, por causa das equações (A.3.11), (A.3.8) e (A.3.9),

$$\frac{dx}{dt} \frac{\partial u(x,y)}{\partial x} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial u(x,y)}{\partial y} = \hat{u}'(t) = \lambda u_Y = c(x,y)u(x,y) ,$$

que substitui a equação (A.3.12), válida para a EDPO. Substituindo x e y, no produto  $c(x,y)u(x,y)$ , pelas formas paramétricas das curvas características da EDPO, equações (A.3.16), após aplicadas as condições iniciais, (A.3.17), obtemos a equação diferencial ordinária

$$\frac{d\hat{u}(t)}{dt} = \hat{c}(t)\hat{u}(t) , \tag{A.3.19}$$

na qual a variável  $\tau$  foi fixada num valor constante (aparece como um parâmetro). As condições iniciais (A.3.17) indicam que, para  $t = 0$ , estamos sobre a curva inicial  $\Gamma$ . A solução da equação (A.3.19) deve, então, obedecer à condição inicial

$$\hat{u}(0) = \omega .$$

Nesta última equação, seja  $\hat{u}$  como  $\omega$  dependem do valor do parâmetro  $\tau$ , já que sobre a curva inicial  $\Gamma$  é válida a equação (A.3.14). Na verdade, uma vez que a equação (A.3.18) seja satisfeita, tanto  $(x,y)$  como  $(t,\tau)$  podem ser tratados como conjuntos opcionais de variáveis, varrendo a mesma região plana na qual a função  $u$  é definida. A condição inicial pode, então, ser mais claramente definida sob a forma

$$\hat{u}(0,\tau) = \omega(\tau) , \quad (\text{A.3.20})$$

onde 
$$u(x,y) = \hat{u}(t,\tau) . \quad (\text{A.3.21})$$

A equação (A.3.21) substitui, para a EDP, a equação (A.3.14), válida para a EDPO.

A solução do Problema de Cauchy para a EDP será, portanto, obtida resolvendo a equação diferencial ordinária (A.3.19), submetida à condição inicial (A.3.20) e substituindo, na solução  $\hat{u}(t,\tau)$ ,

$$\tau = \tau(x,y) \quad \text{e} \quad t = t(x,y) , \quad (\text{A.3.22})$$

obtidas explicitando-se  $\tau$  e  $t$  nas equações (A.3.16) e aplicando-se em seguida as condições iniciais (A.3.17). A equação (A.3.21) indica que a função assim obtida é  $u(x,y)$ .

### 2.3. Considerações finais sobre o Problema de Cauchy

A solução do Problema de Cauchy depende dos valores da

função  $\omega(\tau)$  sobre a curva inicial  $\Gamma$ . Conhecida a curva inicial  $\Gamma$ , as curvas características e suas inversas são únicas e bem definidas, respectivamente pelas equações (A.3.16) e (A.3.22). A solução da EDPO, dada pela equação (A.3.14), pode ser escrita

$$u(x,y) = \omega[\tau(x,y)] , \quad (\text{A.3.23})$$

enquanto que a solução da EDP, dada por (A.3.21), pode ser grafada

$$u(x,y) = \hat{u}[t(x,y), \tau(x,y)] . \quad (\text{A.3.24})$$

Nos dois casos, nota-se que a solução depende da função  $\omega(\tau)$ , que é arbitrária, já que o método da resolução do Problema de Cauchy independe da forma da  $\omega(\tau)$ .

Para resolver o Problema de Cauchy, é necessário que  $a(x,y)$ ,  $b(x,y)$  e  $c(x,y)$  sejam contínuas numa região  $R$  do plano  $xy$  e que, nesta região  $R$ , seja possível definir um arco de curva  $\Gamma$ , definido parametricamente em relação a  $\tau$  e que não se autointercepte. O arco  $\Gamma$  pode estar definido apenas numa região  $R$  finita do plano, ou seja, podemos considerar  $0 \leq \tau \leq \tau_0$ . Neste caso, evidentemente, a solução restringe-se à região  $R$  considerada. O método é igualmente aplicável a uma equação diferencial do tipo

$$a(x,y) \frac{\partial u(x,y)}{\partial x} + b(x,y) \frac{\partial u(x,y)}{\partial y} = c(x,y,u) , \quad (\text{A.3.25})$$

chamada semi-linear. A única diferença é que, no lugar da equação (A.3.19), teremos a equação

$$\frac{d\hat{u}(t)}{dt} = \hat{c}(t,u) \quad (\text{A.3.26})$$

que, por não ser linear, é, em geral, muito mais difícil de resolver. Entretanto, se os coeficientes  $a(x,y)$  e  $b(x,y)$  dependessem também de  $u$ , o método falharia.

## APÊNDICE 4

Solução de Equação Diferencial para o Oscilador Anarmônico

Seja equação diferencial parcial semi-linear

$$-y \frac{\partial u}{\partial x} + x \frac{\partial u}{\partial y} = -x^r y^s \quad (\text{A.4.1})$$

onde, de acordo com o método apresentado no Apêndice 3, podemos considerar

$$\frac{dx}{dt} = a(x,y) = -y \quad , \quad \frac{dy}{dt} = b(x,y) = x \quad e \quad (\text{A.4.2})$$

$$c(x,y,u) = -x^r y^s \quad . \quad (\text{A.4.3})$$

As equações (A.4.2) indicam que

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{x}{y} \quad . \quad (\text{A.4.4})$$

A solução paramétrica da equação (A.4.4) pode ser facilmente obtida percebendo-se que

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{dy}{dt} = -x \quad e \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{dx}{dt} = -y \quad , \quad (\text{A.4.5})$$

ou seja, tanto  $x$  como  $y$  têm a forma

$$Ae^{it} + Be^{-it} \quad .$$

Impondo-se

$$x = Ae^{it} + Be^{-it} \quad (\text{A.4.6})$$

temos, considerando as equações (A.4.2),

$$y = Ce^{it} + De^{-it} = -iAe^{it} + iBe^{-it} . \quad (\text{A.4.7})$$

As equações (A.4.6) e (A.4.7) são as formas paramétricas das curvas características, onde A e B dependem de  $\tau$ . Entretanto, a expressão das curvas características, independentemente do parâmetro  $\tau$ , pode ser facilmente obtida fazendo-se

$$x^2 + y^2 = 4AB , \quad (\text{A.4.8})$$

conforme indicam as equações (A.4.6) e (A.4.7). De fato, diferenciando a equação (A.4.8) obtemos imediatamente a equação (A.4.4). A equação (A.4.8) representa uma circunferência centrada na origem do plano xy, de raio  $(4AB)^{1/2}$ .

Considerando como curva inicial,  $\Gamma$ , o semi-eixo positivo x, excluída a origem, temos

$$x = \phi(\tau) = \tau, \quad \tau > 0 \quad (\text{A.4.9})$$

$$e \quad y = \phi(\tau) = 0, \quad (\text{A.4.10})$$

para a curva inicial  $\Gamma$ . Pode-se verificar que o jacobiano

$$a\phi' - b\psi' = -x$$

é nulo apenas na origem; de fato, a semi-reta citada corta perpendicularmente todas as curvas características de raio não nulo, quando estas a atravessam. Cada característica apresenta um valor constante do parâmetro  $\tau$ , que é o valor do raio da circunferência considerada. Aplicando as condições iniciais, equações (A.4.9) e (A.4.10), respectivamente às equações (A.4.6) e (A.4.7), temos

$$x(0, \tau) = A + B = \tau \quad e$$

$$y(0, \tau) = -i(A-B) = 0 \quad \text{ou}$$

$$A = B = \frac{\tau}{2} .$$

Portanto, as equações (A.4.6) e (A.4.7), após aplicadas as condições iniciais, podem ser respectivamente escritas

$$x = \frac{\tau}{2} (e^{it} + e^{-it}) = \tau \cos t \quad e \quad (\text{A.4.11})$$

$$y = -\frac{\tau}{2} i (e^{it} - e^{-it}) = \tau \sin t . \quad (\text{A.4.12})$$

As equações (A.4.11) e (A.4.12) deixam evidente que o parâmetro  $t$ , que define o ponto considerado sobre a característica de parâmetro  $\tau$  (sobre a circunferência de raio  $\tau$ ), é o ângulo que o raio que passa pelo citado ponto faz com o semi-eixo positivo  $x$ . Em outras palavras, a transformação  $(t, \tau) \rightarrow (x, y)$ , indicada pelas equações (A.4.11) e (A.4.12) é uma transformação de coordenadas polares para cartesianas. A explicitação de  $t$  e  $\tau$ , nas equações paramétricas das curvas características, após aplicadas as condi-

ções iniciais, produz, portanto, a transformação inversa, ou seja, de coordenadas cartesianas para polares

$$\tau = (x^2 + y^2)^{1/2} \quad e \quad (A.4.13)$$

$$t = \operatorname{arctg}\left(\frac{y}{x}\right) . \quad (A.4.14)$$

Usando as equações (A.4.11) e (A.4.12) na equação (A.4.3), a equação (A.3.26) pode ser escrita

$$\frac{d\tilde{u}(t)}{dt} = -\tau^{(r-s)} (\cos t)^r (\operatorname{sen} t)^s .$$

Integrando esta equação e aplicando a condição inicial, equação (A.3.20), temos

$$\tilde{u}(t, \tau) = \omega(\tau) - \tau^{r+s} \int_0^t (\cos \theta)^r (\operatorname{sen} \theta)^s d\theta , \quad (A.4.15)$$

onde  $\tau > 0$ ,  $-\pi < t < \pi$  e  $\theta$  é uma variável muda.

Substituindo os valores de  $\tau$  e  $t$ , dados respectivamente pelas equações (A.4.13) e (A.4.14), na equação (A.4.15), obtemos

$$u(x, y) = \omega(x^2 + y^2) - (x^2 + y^2)^{(r+s)/2} \int_0^{\operatorname{arctg}(y/x)} (\cos \theta)^r (\operatorname{sen} \theta)^s d\theta , \quad (A.4.16)$$

onde  $\omega(x^2 + y^2)$  é uma função arbitrária de  $(x^2 + y^2)$  e, se  $y=0$ ,  $x$  não pode ser nulo. A solução (A.4.16) é a solução da equação (A.4.1) para todo o plano  $xy$ , salvo a origem. Tal solução pode tomar formas particulares, de acordo com os valores de  $r$  e  $s$ . Estudaremos



quatro casos específicos: r inteiro positivo ímpar e s inteiro, s inteiro positivo ímpar e r inteiro, r e s inteiros positivos ímpares e r e s inteiros positivos pares.

Suponhamos que r seja um inteiro positivo ímpar e s seja inteiro. Neste caso,

$$\begin{aligned} (\cos \theta)^r d\theta &= (\cos^2 \theta)^{(r-1)/2} \cos \theta d\theta = \\ &= (1 - \sin^2 \theta)^{(r-1)/2} d(\sin \theta) . \end{aligned}$$

Usando o teorema binomial, temos

$$(\cos \theta)^r d\theta = \sum_{j=0}^{(r-1)/2} (-1)^j \frac{[(r-1)/2]!}{\left(\frac{r-1}{2} - j\right)! j!} (\sin \theta)^{2j} d(\sin \theta)$$

Substituindo esta expressão na equação (A.4.16) temos, após integrar e rearranjar,

$$u(x,y) = \omega(x^2+y^2)^{-\sum_{j=0}^{\frac{r-1}{2}} \frac{(\frac{r-1}{2}-j)}{2}} \frac{(-1)^j}{(s+1+2j)} \frac{\left(\frac{r-1}{2}\right)!}{\left(\frac{r-1}{2}-k-j\right)! j! k!} x^{2k} y^{r+s-2k} \quad (\text{A.4.17})$$

O valor máximo de k é  $[(r-1)/2]$ , só atingível quando  $j=0$ . Já o valor  $[\frac{r-1}{2}-1]$  é atingível quando  $j=0,1$ ; agora para k igual a  $[\frac{r-1}{2}-2]$ ,  $j=0,1,2$ , e assim sucessivamente até k igual a zero, atingível para todos os valores de j, ou seja,  $j=0,1,\dots, (r-1)/2$ . Em outras palavras, para cada valor de k, j toma os valores de zero até  $[\frac{r-1}{2}-k]$ . Então, podemos reescrever a equação (A.4.17) como

$$u(x,y) = \omega(x^2+y^2)^{-\sum_{k=0}^{\frac{r-1}{2}} x^{2k} y^{r+s-2k}} \frac{\left(\frac{r-1}{2}\right)!}{k!} \sum_{j=0}^{[(\frac{r-1}{2})-k]} \frac{(-1)^j}{(s+1+2j)\left(\frac{r-1}{2}-k-j\right)! j!} .$$

(A.4.18)

A equação (A.4.18) pode ser simplificada. Temos o desenvolvimento

$$\frac{2^\ell}{m(m+2)\dots(m+2\ell)} = \sum_{j=0}^{\ell} \frac{(-1)^j}{(m+2j)(\ell-j)!j!}, \quad (\text{A.4.19})$$

onde  $m \neq 0, -2, \dots, -2\ell$  e  $\ell = 0, 1, 2, \dots$ .

Temos também que

$$\left(\frac{r-1}{2}\right)! = \frac{(r-1)(r-3)\dots 2}{2^{(r-1)/2}}, \quad \text{para } r = 3, 5, \dots \text{ e } (\text{A.4.20.1})$$

$$\left(\frac{r-1}{2}\right)! = 1, \quad \text{para } r = 1, \quad (\text{A.4.20.2})$$

enquanto que

$$k! = \frac{(2k)(2k-2)\dots 2}{2^k}, \quad \text{se } k = 1, 2, \dots \text{ e } (\text{A.4.21.1})$$

$$k! = 1, \quad \text{se } k = 0 \quad (\text{A.4.21.2})$$

Combinando a equação (A.4.20.1) com as duas equações (A.4.21), temos

$$\frac{[(r-1)/2]!}{k!} = \frac{(r-1)(r-3)\dots(2k+2)}{2^{[(r-1)/2 - k]}}, \quad (\text{A.4.22.1})$$

$$\text{para } r = 3, 5, \dots \text{ e } k = 0, 1, 2, \dots, \frac{r-3}{2} \text{ e } \frac{[(r-1)/2]!}{k!} = 1, \quad (\text{A.4.22.2})$$

$$\text{para } r = 1, 3, 5, \dots \text{ e } k = \frac{r-1}{2}.$$

A equação (A.4.22.2) é válida para  $r = 1, 3, 5, \dots$ , já que, para  $r=1$

(equação (A.4.20.2)),  $k = 0$ , porque a equação (A.4.18) indica que  $k$  pode tomar valores desde zero até  $[(r-1)/2]$ . Considerando  $r = 3, 5, 7, \dots$  e substituindo as equações (A.4.19) e (A.4.22) na equação (A.4.18), temos

$$u(x, y) = \omega(x^2 + y^2) - \frac{x^{r-1} y^{s+1}}{s+1} - \sum_{k=0}^{\frac{r-3}{2}} x^{2k} y^{(r+s-2k)} \cdot \frac{(r-1)(r-3)\dots(2k+2)}{(s+1)(s+3)\dots(s+r-2k)}$$

ou melhor

$$u(x, y) = \omega(x^2 + y^2) - \frac{x^{r-1} y^{s+1}}{s+1} - \sum_{\substack{n=0 \\ \Delta n=2}}^{\frac{r-3}{2}} x^n y^{(r+s-n)} \frac{(r-1)(r-3)\dots(n+2)}{(s+1)(s+3)\dots(s+r-n)} \quad (\text{A.4.23})$$

onde  $r = 3, 5, 7, \dots$ . Para  $r = 1$ , a equação (A.4.18) toma a forma

$$u(x, y) = \omega(x^2 + y^2) - \frac{y^{s+1}}{s+1} \quad (\text{A.4.24})$$

As equações (A.4.23) e (A.4.24) são as soluções da equação (A.4.1), para  $r$  inteiro positivo ímpar e  $s$  inteiro.

Suponhamos que  $s$  seja um inteiro positivo ímpar e  $r$  seja inteiro. Neste caso,

$$(\sin \theta)^s d\theta = (\sin^2 \theta)^{(s-1)/2} \sin \theta d\theta = -(1 - \cos^2 \theta)^{(s-1)/2} d(\cos \theta).$$

Pelo teorema binomial, temos então

$$(\sin \theta)^s d\theta = - \sum_{j=0}^{(s-1)/2} (-1)^j \frac{[(s-1)/2]!}{\left(\frac{s-1}{2} - j\right)! j!} (\cos \theta)^{2j} d(\cos \theta).$$

Substituindo esta expressão na equação (A.4.16) resolvendo a inte-

gral e rearranjando, temos

$$u(x,y) = \omega(x^2+y^2) + \sum_{j=0}^{\left(\frac{s-1}{2}\right)} \sum_{k=0}^{\left(\frac{s-1}{2}-j\right)} \frac{(-1)^j}{(r+1+2j)} \cdot \frac{\left(\frac{s-1}{2}\right)!}{\left(\frac{s-1}{2}-k-j\right)!j!k!} y^{2k} x^{r+s-2k} \quad (A.4.25)$$

A equação (A.4.25) pode ser obtida da equação (A.4.17), permutando  $x$  com  $y$  e  $r$  com  $s$  e trocando o sinal antes do somatório. Por isto, a solução da equação (A.4.1) para  $s$  inteiro positivo ímpar e  $r$  inteiro, pode ser obtida permutando  $r$  com  $s$  e  $x$  com  $y$  nas equações (A.4.23) e (A.4.24) e trocando os sinais dos termos após  $\omega(x^2+y^2)$ . Temos, então

$$u(x,y) = \omega(x^2+y^2) + \frac{x^{r+1}y^{s-1}}{r+1} + \sum_{\substack{n=0 \\ \Delta n=2}}^{(s-3)} x^{r+s-n} y^n \cdot \frac{(s-1)(s-3)\dots(n+2)}{(r+1)(r+3)\dots(r+s-n)}, \quad (A.4.26)$$

para  $s = 3, 5, 7, \dots$  e, para  $s = 1$ .

$$u(x,y) = \omega(x^2+y^2) + \frac{x^{r+1}}{r+1} \quad (A.4.27)$$

Suponhamos que  $r$  e  $s$  sejam ambos inteiros positivos e ímpares. Evidentemente, sejam as soluções (A.4.23) e (A.4.24), como as (A.4.26) e (A.4.27), são ambas aplicáveis a este caso. Neste caso, as duas soluções diferem por uma função de  $(x^2+y^2)$ . Como as soluções são definidas a menos de uma função arbitrária  $\omega(x^2+y^2)$ , as duas soluções são então iguais.

Suponhamos que  $r$  e  $s$  sejam ambos inteiros positivos pares ou nulos. Neste caso, a solução  $u(x,y)$  envolve a função  $\text{arctg}(y/x)$  cujo desenvolvimento em série de potências engloba in-

finitas potências negativas de  $x$ . Impondo para  $u(x,y)$  a forma

$$u(x,y) = \sum_{u=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} a(u,v) x^u y^v ,$$

comum às soluções (A.4.23), (A.4.24), (A.4.26) e (A.4.27), quando  $r$  e  $s$  são ambos nulos ou inteiros positivos pares a equação (A.4.1) não tem solução, porque a solução encontrada não é analítica sobre todo o plano  $xy$ , ocorrendo singularidade essencial sobre o eixo  $y$ . Tal tipo de solução não nos interessa, porque nosso desenvolvimento da transformação de contato exige que as funções  $S(p,q)$  satisfaçam à equação (2.5.9). Se considerarmos a seguinte fórmula, válida para  $r$  e  $s$  ambos inteiros e positivos,

$$\int_a^b (\cos \theta)^r (\sin \theta)^s d\theta =$$

$$= \frac{(\cos \theta)^{(r-1)} (\sin \theta)^{(s+1)}}{s+1} \Bigg|_a^b + \frac{(r-1)}{(s+1)} \int_a^b (\cos \theta)^{(r-2)} (\sin \theta)^{(s+2)} d\theta ,$$

a equação (A.4.16) pode ser escrita

$$u(x,y) = \omega(x^2+y^2) - \frac{x^{(r-1)} y^{(s+1)}}{s+1} -$$

$$- \frac{(r-1)}{(s+1)} (x^2+y^2)^{(r+s)/2} \int_0^{\arctg(y/x)} (\cos \theta)^{(r-2)} (\sin \theta)^{(s+2)} d\theta ,$$

ou seja,

$$u(-x^r y^s) = \omega(x^2+y^2) - \frac{x^{(r-1)} y^{(s+1)}}{s+1} + \frac{(r-1)}{(s+1)} \cdot u(-x^{(r-2)} y^{(s+2)}) ,$$

(A.4.28)

onde  $u(-x^r y^s)$  é a solução (A.4.16) da equação (A.4.1), enquanto que  $u(-x^{(r-2)} y^{(s+2)})$  é a solução da equação

$$-y \frac{\partial u}{\partial x} + x \frac{\partial u}{\partial y} = -x^{(r-2)} y^{(s+2)} .$$

Devemos ainda considerar a equação

$$-y \frac{\partial u}{\partial x} + x \frac{\partial u}{\partial y} = -(x^2 + y^2)^{(r+s)/2} , \quad (\text{A.4.29})$$

onde  $r$  e  $s$  são ambos inteiros positivos pares ou nulos, ou seja,  $[(r+s)/2]$  é um inteiro positivo ou nulo. Neste caso, pelo teorema binomial, a equação (A.4.29) pode ser escrita

$$-y \frac{\partial u}{\partial x} + x \frac{\partial u}{\partial y} = - \sum_{j=0}^{(\frac{r+s}{2})} \frac{(\frac{r+s}{2})!}{(\frac{r+s}{2} - j)! j!} x^{(r+s-2j)} y^{2j} ,$$

cuja solução é

$$u(-(x^2 + y^2)^{(r+s)/2}) = u(x^2 + y^2) + \sum_{j=0}^{(\frac{r+s}{2})} \frac{(\frac{r+s}{2})!}{(\frac{r+s}{2} - j)! j!} u(-x^{r+s-2j} y^{2j}) ,$$

(A.4.30)

por causa da aditividade das soluções

$$u(ax^r y^s + bx^t y^v) = a.u(x^r y^s) + b.u(x^t y^v) ,$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes, propriedade esta facilmente provada a partir da equação (A.4.16). Substituindo as soluções  $u(-x^{(r+s-2j)} y^{2j})$  pelas suas correspondentes expressões algébricas,

cuja forma é dada pela equação (A.4.16) e usando novamente o teorema binomial, obtemos

$$\begin{aligned}
 u[-(x^2+y^2)^{(r+s)/2}] &= \omega(x^2+y^2) - (x^2+y^2)^{\frac{(r+s)}{2}} \int_0^{\arctg(y/x)} (\cos^2\theta + \sin^2\theta)^{(r+s)/2} d\theta = \\
 &= \omega(x^2+y^2) - (x^2+y^2)^{\frac{(r+s)}{2}} \arctg\left(\frac{y}{x}\right). \quad (\text{A.4.31})
 \end{aligned}$$

As equações (A.4.28) e (A.4.30) mostram que  $u(-x^r y^s)$  é uma soma de um termo proporcional a  $u[-(x^2+y^2)^{(r+s)/2}]$  com um polinômio em  $x$  e  $y$ . Como a equação (A.4.31) fornece a solução  $u[-(x^2+y^2)^{(r+s)/2}]$ , a partir das equações (A.4.28), (A.4.30) e (A.4.31) pode-se obter uma expressão para  $u(-x^r y^s)$ , sendo  $r$  e  $s$  ambos inteiros positivos pares ou nulos. Por causa da equação (A.4.31), tal expressão, conforme antecipado, contém a função  $\arctg(y/x)$ , esta última função, não sendo útil para o estudo do oscilador anarmônico efetuado no capítulo 2.

## APÊNDICE 5

Função Hipergeométrica

A equação diferencial linear de segunda ordem hipergeométrica, ou de Gauss<sup>(52)</sup>, pode ser escrita

$$x(1-x)y''(x) + [c - (a+b+1)x]y'(x) - aby(x) = 0$$

e apresenta a solução, para a, b e c inteiros,

$$f(a,b|c|x) = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(a)_t (b)_t}{(c)_t} \frac{x^t}{t!}, \quad (\text{A.5.1})$$

onde usamos os símbolos de Pochhammer

$$(a)_t = a(a+1)(a+2)\dots(a+t-1), \quad t = 1, 2, \dots \quad (\text{A.5.2.1})$$

$$(a)_0 = 1 \quad (\text{A.5.2.2})$$

A função  $f(a,b|c|x)$  é chamada função ou série hipergeométrica, ou de Gauss. As soluções da equação diferencial linear de segunda ordem de Gegenbauer e dos seus casos especiais, como as equações de Chebyshev e de Legendre, são formas particulares da função hipergeométrica.

As equações (A.5.1) e (A.5.2) indicam que, para  $t=0$ , temos

$$f(a,b|c|x) = 1 .$$



Usando as equações (A.5.2), a equação (A.5.1) pode ser escrita

$$f(a,b|c|x) = 1 + \frac{ab}{c} \cdot x + \frac{ab(a+1)(b+1)}{c(c+1)} \cdot \frac{x^2}{2!} + \frac{ab(a+1)(b+1)(a+2)(b+2)}{c(c+1)(c+2)} \cdot \frac{x^3}{3!} + \dots, \quad (\text{A.5.3})$$

onde vemos que, para  $a=0$ ,  $b=0$  ou ambos nulos, a função hipergeométrica é igual à unidade, ou seja

$$f(a,b|c|x) = 1, \quad a=0 \text{ ou } b=0 \text{ ou } a,b=0. \quad (\text{A.5.4})$$

Se  $a$  for positivo, a equação (A.5.2.1) pode ser escrita

$$(a)_t = \frac{(a+t-1)!}{(a-1)!}, \quad t = 1, 2, \dots. \quad (\text{A.5.5})$$

Por outro lado, se  $a$  for negativo temos, de acordo com a equação (A.5.2.1),

$$\begin{aligned} (-|a|)_t &= (-|a|)(-|a|+1)\dots(-|a|+t-1) = \\ &= (-1)^t (|a|)(|a|-1)\dots(|a|-t+1) = \frac{(-1)^t (|a|)!}{(|a|-t)!}, \end{aligned} \quad (\text{A.5.6})$$

para  $t = 1, 2, \dots$ . A equação (A.5.3) mostra que se  $a$ , ou  $b$ , ou ambos forem negativos, a série hipergeométrica será truncada e, nestes casos, a solução da equação diferencial linear de segunda ordem de Gauss será um polinômio ao invés de uma série infinita. Neste caso,

$$t_{\text{máx}} = |a| \text{ se } a < 0, \quad t_{\text{máx}} = |b| \text{ se } b < 0,$$

e, se  $a$  e  $b$  forem ambos negativos,  $t_{\max}$  será o menor entre  $|a|$  e  $|b|$ .

Para o caso de série infinita ( $a$  e  $b$  positivos), a equação (A.5.3) indica que a série diverge sempre que  $c$  for nulo ou negativo. Para  $c$  positivo, a série converge sempre que  $|x| < 1$ . Para  $c > (a+b-1)$ , ocorre convergência também no ponto  $x = -1$  e, para  $c > a+b$ , há convergência sempre que  $|x| \leq 1$ .

## APÊNDICE 6

Representação Matricial de Monômios  $\{F^r (F^+)^s\}$  na base  
das autofunções do oscilador harmônico

As equações (2.5.4) e (2.5.7) indicam que, se  $\psi_{om}$  e  $\psi_{on}$  forem autofunções normalizadas do operador hamiltoniano de um oscilador harmônico,

$$\langle \psi_{om} | FF^+ + 1 | \psi_{on} \rangle = (2n-1) \delta_{m,n} = \langle \psi_{om} | F^+ F - 1 | \psi_{on} \rangle . \quad (\text{A.6.1})$$

A primeira igualdade em (A.6.1) mostra que

$$\langle \psi_{om} | FF^+ | \psi_{on} \rangle = 2n \delta_{m,n} , \quad m, n = 0, 1, 2, \dots , \quad (\text{A.6.2.1})$$

enquanto que a segunda igualdade produz

$$\langle \psi_{om} | F^+ F | \psi_{on} \rangle = (2n+2) \delta_{m,n} , \quad m, n = 0, 1, 2, \dots . \quad (\text{A.6.2.2})$$

As equações (A.6.2) podem ser respectivamente escritas<sup>(53)</sup>

$$\langle F^+ \psi_{om} | F^+ \psi_{on} \rangle = 2n \delta_{m,n} \quad e \quad (\text{A.6.3.1})$$

$$\langle F \psi_{om} | F \psi_{on} \rangle = (2n+2) \delta_{m,n} . \quad (\text{A.6.3.2})$$

Para  $m=n$ , estas últimas equações fornecem respectivamente os quadrados dos módulos das funções  $F^+ \psi_{on}$  e  $F \psi_{on}$ . Note-se que, para  $n=0$ , o módulo de  $F^+ \psi_{on}$  é nulo, o que indica que o operador corres-

pondente a  $F^+$  aniquila  $\psi_{00}$ . Isto pode ser escrito

$$F^+|\psi_{00}\rangle = 0. \quad (\text{A.6.4})$$

As equações (A.6.2) podem também ser respectivamente grafadas

$$F^+|\psi_{0n}\rangle = 2n|\psi_{0n}\rangle, \quad n=0,1,2,\dots \text{ e} \quad (\text{A.6.5})$$

$$F^+F|\psi_{0n}\rangle = (2n+2)|\psi_{0n}\rangle, \quad n=0,1,2,\dots. \quad (\text{A.6.6})$$

Antemultiplicando a equação (A.6.5) por  $F^+$ , temos

$$F^+FF^+|\psi_{0n}\rangle = 2n F^+|\psi_{0n}\rangle, \quad \text{ou}$$

$$F^+F|F^+\psi_{0n}\rangle = 2n|F^+\psi_{0n}\rangle.$$

Portanto,  $|F^+\psi_{0n}\rangle$  é autofunção do operador  $(FF^+)_{op}$ . Pela equação (A.6.6) vemos que  $|F^+\psi_{0n}\rangle$ , para  $n=1,2,\dots$ , tem o mesmo autovalor de  $|\psi_{0(n-1)}\rangle$ . Por isto, considerando  $a_n$  uma constante que pode depender da autofunção considerada, temos

$$|F^+\psi_{0n}\rangle = F^+|\psi_{0n}\rangle = a_n|\psi_{0(n-1)}\rangle, \quad n=1,2,3,\dots, \quad \text{ou}$$

$$F^+|\psi_{0(n+1)}\rangle = a_{(n+1)}|\psi_{0n}\rangle, \quad n=0,1,2,\dots. \quad (\text{A.6.7})$$

Antemultiplicando a equação (A.6.6.) por  $F$ , temos

$$FF^+F|\psi_{0n}\rangle = (2n+2)F|\psi_{0n}\rangle, \quad \text{ou}$$

$$FF^+ |F\psi_{on}\rangle = (2n+2) |F\psi_{on}\rangle .$$

Portanto,  $|F\psi_{on}\rangle$  é autofunção do operador  $(FF^+)_{op}$ . Pela equação (A.6.5) vemos que  $|F\psi_{on}\rangle$ , para  $n=0,1,2,\dots$ , tem o mesmo autovalor de  $|\psi_{o(n+1)}\rangle$ . Por isto, se  $b_n$  é uma constante que depende da autofunção considerada, temos

$$|F\psi_{on}\rangle = F|\psi_{on}\rangle = b_n |\psi_{o(n+1)}\rangle, \quad n=0,1,2,\dots . \quad (A.6.8)$$

Antemultiplicando a equação (A.6.8) por  $F^+$  e usando (A.6.7), obtemos

$$F^+F|\psi_{on}\rangle = b_n F^+|\psi_{o(n+1)}\rangle = a_{(n+1)} b_n |\psi_{on}\rangle, \quad n=0,1,2,\dots .$$

Comparando esta última expressão com a equação (A.6.6), temos

$$a_{(n+1)} b_n = 2n+2, \quad n=0,1,2,\dots . \quad (A.6.9)$$

Antemultiplicando a equação (A.6.7) por  $F$  e usando (A.6.8), obtemos

$$FF^+ |\psi_{o(n+1)}\rangle = a_{(n+1)} F|\psi_{on}\rangle = a_{(n+1)} b_n |\psi_{o(n+1)}\rangle, \\ n=0,1,2,\dots,$$

que comparado à equação (A.6.5) fornece novamente a equação (A.6.9). A equação (A.6.9) junto com a aplicação das equações (A.6.7) e (A.6.8) às equações (A. 6.3), indicam que

$$a_{(n+1)} = (2n+2)^{1/2} \text{ e } b_n = (2n+2)^{1/2}, \quad n=0,1,2,\dots,$$

a menos de um fator de fase. Temos então, substituindo  $a_{(n+1)}$  e  $b_n$  nas equações (A.6.7) e (A.6.8),

$$F^+ |\psi_{0(n+1)}\rangle = (2n+2)^{1/2} |\psi_{0n}\rangle, \quad n=0,1,2,\dots \quad (\text{A.6.10})$$

$$F |\psi_{0n}\rangle = (2n+2)^{1/2} |\psi_{0(n+1)}\rangle, \quad n=0,1,2,\dots, \quad (\text{A.6.11})$$

a menos de um fator de fase<sup>(54)</sup>.

Os operadores  $F$  e  $F^+$  são extremamente úteis pois, através deles, sabida uma única autofunção do oscilador harmônico, todas as outras podem ser calculadas. Podemos obter facilmente uma fórmula geral para a aplicação consecutiva destes operadores. A partir da equação (A.6.10) temos

$$F^+ |\psi_{0(n+1)}\rangle = 2^{1/2} (n+1)^{1/2} |\psi_{0n}\rangle,$$

$$(F^+)^2 |\psi_{0(n+2)}\rangle = F^+ (F^+ |\psi_{0(n+2)}\rangle) = 2^{1/2} (n+2)^{1/2} F^+ |\psi_{0(n+1)}\rangle =$$

$$= (2^{1/2})^2 (n+2)^{1/2} (n+1)^{1/2} |\psi_{0n}\rangle,$$

$$(F^+)^s |\psi_{0(n+s)}\rangle = (2^{1/2})^s \cdot \left[ \frac{(n+s)!}{n!} \right]^{1/2} |\psi_{0n}\rangle, \quad n, s=0,1,2,\dots \quad (\text{A.6.12})$$

De modo análogo, a partir da equação (A.6.11) temos

$$F |\psi_{0n}\rangle = 2^{1/2} (n+1)^{1/2} |\psi_{0(n+1)}\rangle,$$

$$(F)^2 |\psi_{0n}\rangle = F(F |\psi_{0n}\rangle) = 2^{1/2} (n+1)^{1/2} F |\psi_{0(n+1)}\rangle =$$

$$= (2^{1/2})^2 (n+1)^{1/2} (n+2)^{1/2} |\psi_{0(n+2)}\rangle ,$$

$$(F)^r |\psi_{0n}\rangle = (2^{1/2})^r \frac{[(n+r)!]^{1/2}}{n!} |\psi_{0(n+r)}\rangle , \quad n, r=0, 1, 2, \dots \quad (A.6.13)$$

Prémultiplicando a equação (A.6.12) por  $(F)^r$  e usando a equação (A.6.13), obtemos

$$(F)^r (F^+)^s |\psi_{0(n+s)}\rangle = 2^{(r+s)/2} \frac{[(n+r)!(n+s)!]^{1/2}}{n!} \cdot |\psi_{0(n+r)}\rangle , \quad (A.6.14.1)$$

onde  $n, s, r=0, 1, 2, \dots$ . Na faixa de validade dos índices da equação (A.6.14.1), é impossível aplicar  $F^+$  a  $|\psi_{00}\rangle$ . Por isto a equação (A.6.4) não é abrangida pela equação (A.6.14.1). Entretanto, se definirmos

$$(F^r) (F^+)^s |\psi_{0(n+s)}\rangle = 0, \quad (A.6.14.2)$$

para  $n=-s, -s+1, \dots -1$  e  $r, s=0, 1, 2, \dots$ , a equação (A.6.14.2) complementarará (A.6.14.1) e refletirá (A.6.4).

A fim de obter uma expressão para o monômio  $\{(F)^r (F^+)^s\}$ , da álgebra comutativa, vamos considerar inicialmente a equação (A.2.9), que nos informa que

$$\begin{aligned} & \exp[\alpha(ap+ibq)+\beta(ap-ibq)] = \\ & = \exp(\hbar\alpha\beta) \cdot \exp[\alpha(ap+ibq)] \cdot \exp[\beta(ap-ibq)] . \end{aligned} \quad (A.6.15)$$

Sabemos que  $\exp(iz)$  é uma função analítica<sup>(55)</sup> (obedece às condi-

ções de Cauchy-Riemann em todo o plano complexo). Considerando

$$z_1 = ap + ibq \quad e \quad z_2 = ap - ibq,$$

temos então

$$\exp[\alpha(ap+ibq) + \beta(ap-ibq)] = \sum_{r,s=0}^{\infty} \alpha^r \beta^s \frac{\{(ap+ibq)^r (ap-ibq)^s\}}{r!s!},$$

obtida substituindo-se p por  $z_1$  e q por  $z_2$  na equação (A.1.5).

Considerando que

$$\exp[\alpha(ap+ibq)] = \sum_{u=0}^{\infty} \alpha^u \frac{(ap+ibq)^u}{u!},$$

$$\exp[\beta(ap-ibq)] = \sum_{v=0}^{\infty} \beta^v \frac{(ap-ibq)^v}{v!} \quad e$$

$$\exp(\hbar ab \alpha \beta) = \sum_{t=0}^{\infty} (ab \alpha \beta)^t \frac{\hbar^t}{t!},$$

a equação (A.6.15) pode ser reescrita

$$\begin{aligned} \sum_{r,s=0}^{\infty} \alpha^r \beta^s \frac{\{(ap+ibq)^r (ap-ibq)^s\}}{r!s!} &= \\ = \sum_{u,t,v=0}^{\infty} \alpha^{(u+t)} \beta^{(v+t)} \frac{(\hbar ab)^t}{t!u!v!} (ap+ibq)^u (ap-ibq)^v. \end{aligned}$$

Comparando os termos de mesmas potências de  $\alpha$  e  $\beta$  nos dois membros da equação anterior, concluímos que  $r=u+t$  e  $s=v+t$ , ou seja, dados  $r$  e  $s$ , apenas um entre  $t, u$  e  $v$  é independente. Considerando  $t$  a variável independente,  $t$  varia entre zero e  $\ell$ , onde  $\ell$  é o menor entre  $r$  e  $s$ , já que  $r, s, t, u$  e  $v$  são inteiros positivos ou nulos. Igualando os coeficientes dos termos com iguais potências de  $\alpha$  e  $\beta$



nos dois somatórios, temos

$$\begin{aligned} & \{(ap+ibq)^r (ap-ibq)^s\} = \\ & = r!s! \sum_{t=0}^{\ell} \frac{(\hbar ab)^t}{t!(r-t)!(s-t)!} \cdot (ap+ibq)^{(r-t)} (ap-ibq)^{(s-t)}. \end{aligned}$$

Considerando  $F = ap+ibq$  e  $F^+ = ap-ibq$  e usando as definições de  $F$  e  $F^+$  dadas pelas equações (2.5.5) e (2.5.6) para calcular  $a$  e  $b$ , obtém-se  $(\hbar ab)=1$ . A equação anterior pode, então, ser escrita

$$\{(F)^r (F^+)^s\} = r!s! \sum_{t=0}^{\ell} \frac{1}{t!(r-t)!(s-t)!} \cdot (F)^{(r-t)} (F^+)^{(s-t)}. \quad (\text{A.6.16})$$

Aplicando o monômio comutativo  $\{(F)^r (F^+)^s\}$  à função  $|\psi_{0(n+s)}\rangle$  obtemos, de acordo com a equação (A.6.16),

$$\begin{aligned} & \{(F)^r (F^+)^s\} |\psi_{0(n+s)}\rangle = \\ & = r!s! \sum_{t=0}^{\ell} \frac{1}{t!(r-t)!(s-t)!} (F)^{(r-t)} (F^+)^{(s-t)} |\psi_{0(n+s)}\rangle. \quad (\text{A.6.17}) \end{aligned}$$

Efetuada as substituições  $n=n'-t$ ,  $s=s'$  e  $r=r'$  e usando em seguida a equação (A.6.14.1), temos

$$\begin{aligned} & (F)^{(r'-t)} (F^+)^{(s'-t)} |\psi_{0[n'+(s'-t)]}\rangle = \\ & = 2^{(r'+s'-2t)/2} \frac{[(n'+r'-t)!(n'+s'-t)!]^{1/2}}{n'!} \cdot |\psi_{0[n'+(r'-t)]}\rangle. \end{aligned}$$

Retornando o segundo membro desta equação para as variáveis  $n, s$  e  $r$  e substituindo o resultado obtido na equação (A.6.17), temos

$$\{(F)^r (F^+)^s\} |\psi_{0(n+s)}\rangle =$$

$$= r!s! \sum_{t=z}^{\ell} \frac{2^{(r+s-2t)/2}}{t!(r-t)!(s-t)!} \frac{[(n+r)!(n+s)!]^{1/2}}{(n+t)!} |\psi_{0(n+r)}\rangle. \quad (\text{A.6.18})$$

A condição  $n'=0,1,2,\dots$ , de validade da equação (A.6.14.1), ao retornar-se às variáveis  $n,s$  e  $r$  passa a ser escrita  $n=-t, -t+1, -t+2, \dots$ . Esta é, portanto, a condição de validade da equação (A.6.18). Por outro lado, a condição  $n'=-s'+t, -s'+t+1,\dots, -1$ , de validade da equação (A.6.14.2), passa a ser grafada  $n=-s, -s+1,\dots, -t-1$ . Na verdade, na equação (A.6.18)  $n$  é um inteiro fixo, enquanto que  $t$  é um inteiro que varia entre limites. Deve-se então, para cada valor fixo para  $n$ , verificar quais os valores de  $t$  que satisfazem a citada condição de validade da equação (A.6.18). Nota-se então que a equação (A.6.18) só é válida quando  $t \geq -n$  e, quando  $t < -n$ , vale a equação (A.6.14.2), o que anula o correspondente termo do somatório em (A.6.18). Por causa disto consideramos, na equação (A.6.18),  $t_{\min}=z$ , onde  $z=0$  se  $n \geq 0$  e  $z=-n$  se  $n < 0$ . Nota-se também que, se  $n$  for tal que o valor máximo de  $t$  seja inferior a  $(-n)$ , ou seja,  $\ell < (-n)$ , nenhum termo do somatório cairá dentro do limite da validade da equação (A.6.18), sendo portanto nulo o valor do primeiro membro desta equação. Em outras palavras, dados  $r$  e  $s$  define-se  $\ell$  como o menor entre eles e, para que a equação (A.6.18) seja válida, obrigatoriamente  $n \geq (-\ell)$ . Retirando os coeficientes multiplicativos do somatório em (A.6.18), podemos escrever

$$\sum_{t=z}^{\ell} \frac{1}{2^t t!(r-t)!(s-t)!(n+t)!} = \sum_{t'=0}^{\ell-z} \frac{1}{2^{(t'+z)} \{r-t'-z\}!(s-t'-z)!(n+t'+z)!(t'+z)!},$$

onde  $t=t'+z$ . Se  $n \geq 0$ , logo  $z=0$  e este somatório pode ainda ser gra-

fado

$$\frac{1}{r!s!n!} \sum_{t'=0}^{\ell} \frac{r!s!n!}{2^{t'}(r-t')!(s-t')!(n+t')!t'!} = \frac{1}{r!s!n!} f(-r, -s | n+1 | \frac{1}{2}) ,$$

onde usou-se a definição de função hipergeométrica vista no Apêndice 5. Se  $n < 0$ , logo  $z = -n$ , a condição  $n \geq -\ell$  permite escrever este mesmo somatório sob a forma

$$\begin{aligned} & \frac{2^n}{(-n)!(r+n)!(s+n)!} \sum_{t'=0}^{\ell+n} \frac{(r+n)!(s+n)!(-n)!}{2^{t'}(r-t'+n)!(s-t'+n)!(t'-n)!t'!} = \\ & = \frac{2^n}{(-n)!(r+n)!(s+n)!} f(-r-n, -s-n | -n+1 | \frac{1}{2}) , \end{aligned}$$

onde novamente usou-se a função hipergeométrica. Substituindo estas expressões na equação (A.6.18) temos, para  $n=0,1,2,\dots$ , (6)

$$\begin{aligned} & \{(F)^r (F^+)^s\} |\psi_{0(n+s)}\rangle = \\ & = \frac{2^{(r+s)/2}}{n!} [(n+r)!(n+s)!]^{1/2} f(-r, -s | n+1 | 1/2) \psi_{0(n+r)}\rangle , \quad (\text{A.6.19.1}) \end{aligned}$$

para  $n = -\ell, -\ell+1, \dots, -1$ ,

$$\begin{aligned} & \{(F)^r (F^+)^s\} |\psi_{0(n+s)}\rangle = \\ & = \frac{2^{(r+s+2n)/2}}{(-n)![(r+n)!(s+n)!]^{1/2}} r!s! f(-r-n, -s-n | -n+1 | 1/2) |\psi_{0(n+r)}\rangle \quad (\text{A.6.19.2}) \end{aligned}$$

e, para  $n < -\ell$

$$\{(F)^r (F^+)^s\} |\psi_{0(n+s)}\rangle = 0, \quad (\text{A.6.19.3})$$

esta última equação obtida a partir das equações (A.6.17) e (A.6.14.2). A matriz que representa o operador  $\{(F)^r (F^+)^s\}$ , na base das autofunções do oscilador harmônico, é então descrita pelas equações:

a) para  $n=0, 1, 2, \dots$

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{0m} | \{(F)^r (F^+)^s\} | \psi_{0(n+s)} \rangle = \\ & = \frac{2^{(r+s)/2}}{n!} [(n+r)!(n+s)!]^{1/2} f(-r, -s | n+1 | 1/2) \delta_{m, n+r}; \end{aligned} \quad (\text{A.6.20.1})$$

b) para  $n=-\ell, -\ell+1, \dots, -1$

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{0m} | \{(F)^r (F^+)^s\} | \psi_{0(n+s)} \rangle = \\ & = \frac{2^{(r+s+2n)/2} r! s!}{(-n)! [(r+n)!(s+n)!]^{1/2}} f(-r-n, -s-n | -n+1 | 1/2) \delta_{m, n+r}; \end{aligned} \quad (\text{A.6.20.2})$$

c) para  $n < -\ell$

$$\langle \psi_{0m} | \{(F)^r (F^+)^s\} | \psi_{0(n+s)} \rangle = 0, \quad (\text{A.6.20.3})$$

onde  $\ell$  é o menor entre  $r$  e  $s$ . É conveniente lembrar que, como as equações (A.6.10) e (A.6.11) são definidas a menos de um fator de fase, o mesmo ocorre com as equações (A.6.20), definidas a menos de um fator  $\exp[i\theta(r-s)]$ .

## APÊNDICE 7

Representação matricial de monômios  $\{p^r q^s\}$  na base  
das autofunções do oscilador harmônico

Supondo

$$z = ap + ibq \quad e \quad z^* = ap - ibq ,$$

temos que

$$p = \frac{1}{2a}(z^* + z) \quad e \quad q = \frac{i}{2b}(z^* - z) . \quad (A.7.1)$$

Substituindo as definições (A.7.1) na equação (A.5.9), temos

$$\begin{aligned} \exp(\alpha p + \beta q) &= \exp\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{a} - \frac{i\beta}{b}\right) z + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{a} + \frac{i\beta}{b}\right) z^*\right] = \\ &= \sum_{r,s=0}^{\infty} \frac{\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{a} - \frac{i\beta}{b}\right)\right]^r \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{a} + \frac{i\beta}{b}\right)\right]^s}{r!s!} \{ (z)^r (z^*)^s \} . \end{aligned} \quad (A.7.2)$$

Usando o teorema binomial<sup>(56)</sup>, podemos escrever

$$\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{a} - \frac{i\beta}{b}\right)\right]^r = \frac{1}{2^r} \sum_{j=0}^r \frac{r!}{j!(r-j)!} \left(\frac{\alpha}{a}\right)^{r-j} \left(-\frac{i\beta}{b}\right)^j \quad e$$

$$\left[\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{a} + \frac{i\beta}{b}\right)\right]^s = \frac{1}{2^s} \sum_{k=0}^s \frac{s!}{k!(s-k)!} \left(\frac{\alpha}{a}\right)^{s-k} \left(\frac{i\beta}{b}\right)^k$$

e, substituindo estas séries na equação (A.7.2), obtemos

$$\exp(\alpha p + \beta q) =$$

$$= \sum_{r,s=0}^{\infty} \frac{\{(z)^r (z^*)^s\}}{2^{(r+s)}} \sum_{j=0}^r \sum_{k=0}^s (-1)^k \cdot \frac{(\alpha)^{[(r+s)-(j+k)]} (\beta)^{(j+k)}}{j!k!(r-j)!(s-k)!(a)^{[(r+s)-(j+k)]} (ib)^{(j+k)}} \quad (\text{A.7.3})$$

Chamando o expoente de  $\alpha$ ,  $u=[(r+s)-(j+k)]$  e o expoente de  $\beta$ ,  $v=(j+k)$ , temos que  $(u+v)=(r+s)$ . Considerando  $u$  e  $v$  conhecidos, arbitrariamente escolhemos para variáveis independentes  $s$  e  $k$ . As equações anteriores indicam então que  $(u+v) \geq s \geq 0$  e  $s \geq k \geq 0$ , porque no somatório  $k$  varia entre zero e  $s$ . Como  $r \geq j \geq 0$ , porque no somatório  $j$  varia entre zero e  $r$ , escrevendo  $r$  e  $j$  em termos dos parâmetros conhecidos  $u$  e  $v$  e das variáveis independentes  $s$  e  $k$ , temos

$$0 \leq v - k \leq u + v - s, \quad \text{ou} \quad v \geq k \geq s - u.$$

Comparando as duas faixas de variação de  $k$ , que devem ser simultaneamente satisfeitas, obtemos  $k_{\text{máx}} = g$ , sendo  $g = s$  se  $s \leq v$  e  $g = v$  se  $v \leq s$ , enquanto que  $k_{\text{mín}} = h$ , onde  $h = 0$  se  $s \leq u$  e  $h = s - u$  se  $u \leq s$ . Em termos das grandezas  $u, v, s$  e  $k$ , a equação (A.7.3) pode ser escrita

$$\exp(\alpha p + \beta q) = \sum_{u,v=0}^{\infty} \frac{\alpha^u \beta^v}{2^{(u+v)} (a)^u (ib)^v} \sum_{s=0}^{(u+v)} \sum_{k=h}^g \frac{(-1)^k \{(z)^{(u+v-s)} (z^*)^s\}}{(v-k)! (u+k-s)! (s-k)! k!} \quad (\text{A.7.4})$$

Igualando os termos de iguais potências em  $\alpha$  e em  $\beta$  nas equações (A.1.5) e (A.7.4), obtemos

$$\{p^u q^v\} = \frac{u!v!}{2^{(u+v)} (a)^u (ib)^v} \sum_{s=0}^{(u+v)} \{(z)^{(u+v-s)} (z^*)^s\}^g \frac{(-1)^k}{k! (u+k-s)! (v-k)! (s-k)!} \quad (\text{A.7.5})$$

Supondo  $v$  não nulo o somatório em  $s$  na equação (A.7.5) pode ser separado em duas partes, uma com  $0 \leq s \leq u$  e outra com  $u+1 \leq s \leq u+v$ . Lembrando a definição de  $h$ , a equação (A.7.5) pode ser escrita

$$\{p^u_q^v\} = \frac{u!v!}{2^{(u+v)} (a)^u (ib)^v} \cdot [$$

$$\sum_{s=0}^u \{(z)^{(u+v-s)} (z^*)^s\} \cdot \sum_{k=0}^g \frac{(-1)^k}{k! (u+k-s)! (v-k)! (s-k)!} +$$

$$+ \sum_{s=u+1}^{u+v} \{(z)^{(u+v-s)} (z^*)^s\} \cdot \sum_{k=s-u}^g \frac{(-1)^k}{k! (u+k-s)! (v-k)! (s-k)!}] .$$

No segundo somatório, substituímos a variável  $k$ , que varia entre  $(s-u)$  e  $g$ , pela variável  $k'$ , que varia entre zero e  $(g-s+u)$ ,  $k' = k-s+u$ . Como  $g$  é o menor entre  $s$  e  $v$ ,  $(g-s+u)$  é o menor entre  $u$  e  $(v-s+u) = r$ . Temos então

$$\{p^u_q^v\} = \frac{1}{2^{(u+v)} (a)^u (ib)^v} \cdot [$$

$$\sum_{s=0}^u \{(z)^{(u+v-s)} (z^*)^s\} \frac{u!}{s! (u-s)!} \cdot \sum_{k=0}^g \frac{v!s! (u-s)! (-1)^k}{(v+k)! (s-k)! (u-s+k)! k!} +$$

$$+ \sum_{s=u+1}^{u+v} \{(z)^{(u+v-s)} (z^*)^s\} \frac{(-1)^{(s-u)} v!}{(v+u-s)! (s-u)!} \cdot$$

$$\sum_{k'=0}^{(g-s+u)} \frac{(v+u-s)! u! (s-u)! (-1)^{k'}}{(v+u-s-k')! (u-k')! (s-u+k')! k'!}] .$$

Usando a definição de função hipergeométrica (Apêndice 5), temos

$$\{p^u_q^v\} = \frac{1}{2^{(u+v)} (a)^u (ib)^v} \cdot [$$

$$\sum_{s=0}^u \{(z)^{(u+v-s)} (z^*)^s\} \frac{u!}{s!(u-s)!} \cdot f(-v, -s | u-s+1 | -1) +$$

$$+ \sum_{s=u+1}^{(u+v)} \{(z)^{(u+v-s)} (z^*)^s\} \frac{v! (-1)^{(s-u)}}{(s-u)! [v-(s-u)]!} f(-(u+v-s), -u | s-u+1 | -1) \}. \quad (\text{A.7.6})$$

Considerando  $F=z$  e  $F^+=z^*$ , as equações (2.5.5), (2.5.6) e (A.7.1) indicam que

$$a = (\hbar m \omega)^{-1/2} \quad e \quad b = (m \omega / \hbar)^{1/2} .$$

Substituindo estes valores de  $a$  e  $b$  na equação (A.7.6) obtemos, para a representação matricial de  $\{p^u q^v\}$  (6),

$$\langle \psi_{0n''} | \{p^u q^v\} | \psi_{0n'} \rangle = \frac{(-i)^v \hbar^{(u+v)/2} (m \omega)^{(u-v)/2}}{(2)^{(u+v)}} \cdot [$$

$$\sum_{s=0}^u \frac{u!}{s!(u-s)!} f(-v, -s | u-s+1 | -1) \langle \psi_{0n''} | \{(F)^{(u+v-s)} (F^+)^s\} | \psi_{0n'} \rangle +$$

$$+ \sum_{s=u+1}^{u+v} \frac{v! (-1)^{(s-u)}}{(s-u)! [v-(s-u)]!} \cdot f(-(u+v-s), -u | s-u+1 | -1) .$$

$$\cdot \langle \psi_{0n''} | \{(F)^{(u+v-s)} (F^+)^s\} | \psi_{0n'} \rangle ] . \quad (\text{A.7.7})$$

Considerando  $n'$  um valor fixo conhecido (constante positiva ou nula), fazemos  $n'=n+s$ , onde  $n$  é uma variável dependente, ou seja, para cada valor de  $s$  nos somatórios  $n$  tomará um valor inteiro positivo, negativo ou nulo, sendo  $(-s)$  o seu valor mínimo. Considerando também  $m=n''$  e  $r=u+v-s$ , o uso das equações (A.6.20) em (A.7.7) permite o cálculo da representação matricial de monômios comutativos  $\{p^u q^v\}$ , na base das autofunções do oscilador harmôni-



co. Como as equações (A.6.20) são definidas a menos de um fator de fase, o fator de fase  $(-i)^V$ , da equação (A.7.7), deve ser desprezado. Deve-se ressaltar que, quando  $v=0$ , apenas o primeiro termo do segundo membro da equação (A.7.7) deve ser considerado.