Programa <u>FQ II</u>

1. Teoria momento anjular
   - Vectores e valores próprios
   - adição momentos anjulares

2. Teoria de pert. ind. do tempo

3. " " " dep. do tempo

4. Espalhamento de partículas

5. Sistemas de muitas partículas

Livros

- L. Ballentine Quantum Mechanics

  WS 2015

- K. Gottfried and T-M Yan
  Quantum Mechanics: Fundamentals (2nd ed.)
  Springer 2004

- J. Schwinger: Quantum Mechanics
  Symbolism of Atomic
  Measurements
  Springer 2001

Teoria do momento angular
(J. Townsend, A modern approach to QM)

· Na Mecânica Clássica $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

Unidades : $L \cdot MLT^{-1} = ML^2T^{-1}$

$$= \underbrace{ML^2T^{-2}}_{E} \cdot T = E \cdot T$$

$= J \cdot s$

↓

Unidades de acção

↓

Inv. de Lorentz

Na Mecânica Quântica, os observáveis $\vec{r}$ e $\vec{p}$ $\tilde{s}$ substituídos por operadores $\hat{\vec{r}}$ e $\hat{\vec{p}}$ que actuam nos vectores de estado do sistema (funções de onda).

$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$ → também um operador hermítico

Na representação de posição :

$$\hat{\vec{r}} = r \, , \quad \hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \left(\hat{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \hat{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \hat{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{\vec{L}} = \begin{vmatrix} \hat{e}_x & \hat{e}_y & \hat{e}_z \\ x & y & z \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \hat{e}_x (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) + \hat{e}_y (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) + \hat{e}_z (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Caixa 1: Representação do gradiente em coordenadas curvilíneas ortogonais

Suponhamos que em vez das coordenadas x, y, z, queremos usar as coordenadas q_1, q_2, q_3 para representar o Hamiltonian do sistema (ou outros operadores).

Nesse caso, se estivermos a trabalhar na rep. de posição é particularmente conveniente representar $\vec{\nabla}$ nessa coordenadas.

Temos os vectores ortogonais:

$$\hat{e}_\mu = \frac{\frac{\partial \vec{r}}{\partial q_\mu}}{\left\|\frac{\partial \vec{r}}{\partial q_\mu}\right\|} = \frac{1}{\left\|\frac{\partial \vec{r}}{\partial q_\mu}\right\|}\left(\frac{\partial x}{\partial q_\mu}\hat{e}_x + \frac{\partial y}{\partial q_\mu}\hat{e}_y + \frac{\partial z}{\partial q_\mu}\hat{e}_z\right)$$

Num exercício para a próxima semana, vamos considerar o caso particular de coordenadas esféricas, (r, θ, φ), importantes para o problema de simetria esférica

Considere-se aqui o caso de coordenadas cilíndricas (ρ, φ, z), i.e. $q_1 = \rho$, $q_2 = \varphi$, $q_3 = z$, com

$$x = \rho \cos\varphi \quad , \quad y = \rho \sin\varphi , \quad z = z$$

$$\hat{e}_\rho = \frac{\frac{\partial x}{\partial \rho}\hat{e}_x + \frac{\partial y}{\partial \rho}\hat{e}_y}{\sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \rho}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \rho}\right)^2}} = \frac{\cos\varphi\,\hat{e}_x + \sin\varphi\,\hat{e}_y}{\underbrace{\sqrt{\cos^2\varphi + \sin^2\varphi}}_{1 = h_\rho}}$$

$$= \cos\varphi\,\hat{e}_x + \sin\varphi\,\hat{e}_y$$

$$\hat{e}_\varphi = \frac{\frac{\partial x}{\partial \varphi}\hat{e}_x + \frac{\partial y}{\partial \varphi}\hat{e}_y}{\sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2}} = \frac{-\rho\sin\varphi\,\hat{e}_x + \rho\cos\varphi\,\hat{e}_y}{\underbrace{\sqrt{\rho^2\sin^2\varphi + \rho^2\cos^2\varphi}}_{\rho = h_\varphi}}$$

$$= -\sin\varphi\,\hat{e}_x + \cos\varphi\,\hat{e}_y$$

$$\hat{e}_z = \frac{\partial z}{\partial z}\hat{e}_z = \hat{e}_z \quad , \quad h_z = 1$$

A componente do gradiente segundo μ é dada por

$$(\nabla\psi)_\mu = \hat{e}_\mu \cdot \nabla\psi = \hat{e}_\mu \cdot \sum_i \hat{e}_i \frac{\partial\psi}{\partial x_i}$$

em que $\hat{e}_i = \hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z$

$x_i = x, y, z$

$$= \sum_i (\hat{e}_\mu \cdot \hat{e}_i) \frac{\partial\psi}{\partial x_i}$$

$$= \sum_i \frac{1}{h_\mu}\left(\frac{\partial\vec{r}}{\partial q_\mu} \cdot \hat{e}_i\right)\frac{\partial\psi}{\partial x_i}$$

em que $h_\mu = \left\| \frac{\partial\vec{r}}{\partial q_\mu} \right\|$

Mas $$\frac{\partial\vec{r}}{\partial q_\mu} \cdot \hat{e}_i = \sum_j \frac{\partial x_j}{\partial q_\mu} \underbrace{(\hat{e}_j \cdot \hat{e}_i)}_{=\delta_{ij}}$$

$$= \frac{\partial x_i}{\partial q_\mu}$$, logo:

$$(\nabla\psi)_\mu = \sum_i \frac{1}{h_\mu}\frac{\partial x_i}{\partial q_\mu}\cdot\frac{\partial \psi}{\partial x_i} = \frac{1}{h_\mu}\sum_i \frac{\partial x_i}{\partial q_\mu}\cdot\frac{\partial \psi}{\partial x_i}$$

$$= \frac{1}{h_\mu}\frac{\partial \psi}{\partial q_\mu}$$ pela regra da cadeia

Ou seja, $$\nabla\psi = \sum_\mu (\nabla\psi)_\mu \, \hat{e}_\mu$$

$$= \sum_\mu \frac{1}{h_\mu}\frac{\partial \psi}{\partial q_\mu}\,\hat{e}_\mu$$

Em coordenadas cilíndricas $h_\rho = 1$, $h_\varphi = \rho$, $h_z = 1$, ou seja:

$$\nabla\psi = \frac{\partial \psi}{\partial \rho}\hat{e}_\rho + \frac{1}{\rho}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\hat{e}_\varphi + \frac{\partial \psi}{\partial z}\hat{e}_z$$

Suponhamos que desejamos determinar $\hat{L}$ em coordenadas cilíndricas. Então

$$\vec{r} = \rho\cos\varphi\,\hat{e}_x + \rho\sin\varphi\,\hat{e}_y + z\,\hat{e}_z$$

$$= \rho\,\hat{e}_\rho + z\,\hat{e}_z$$

$$\hat{L}\psi = -i\hbar\left(\rho\hat{e}_\rho + z\hat{e}_z\right) \times \left(\frac{\partial\psi}{\partial\rho}\hat{e}_\rho + \frac{1}{\rho}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\hat{e}_\varphi + \frac{\partial\psi}{\partial z}\hat{e}_z\right)$$

Agora $\hat{e}_\rho \times \hat{e}_\varphi = \hat{e}_z$, $\hat{e}_\varphi \times \hat{e}_z = \hat{e}_\rho$

$\hat{e}_z \times \hat{e}_\rho = \hat{e}_\varphi$

Mostre isto recorrendo às expressões para $\hat{e}_\rho$ e $\hat{e}_\varphi$ em termos de $\hat{e}_x$ e $\hat{e}_y$.

Portanto:

$$\hat{L}\psi = -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\hat{e}_z + i\hbar\rho\frac{\partial\psi}{\partial z}\hat{e}_\varphi - i\hbar z\frac{\partial\psi}{\partial\rho}\hat{e}_\varphi + i\hbar\frac{z}{\rho}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\hat{e}_\rho$$

$$= i\hbar\frac{z}{\rho}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\hat{e}_\rho - i\hbar\left(z\frac{\partial\psi}{\partial\rho} - \rho\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)\hat{e}_\varphi - i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\hat{e}_z$$

Agora, para calcularmos $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ nestas coordenadas, basta considerar

$$\hat{L}_i \psi = (\hat{e}_i \cdot \hat{\vec{L}})\psi$$

$$\hat{L}_x \psi = i\hbar \frac{z}{\rho}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\underbrace{(\hat{e}_\rho \cdot \hat{e}_x)}_{=\cos\varphi} - i\hbar\left(z\frac{\partial \psi}{\partial \rho} - \rho\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)\underbrace{(\hat{e}_\varphi \cdot \hat{e}_x)}_{=-\sin\varphi} - i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\underbrace{(\hat{e}_z \cdot \hat{e}_x)}_{=0}$$

$$\hat{L}_x \psi = i\hbar \sin\varphi\left(z\frac{\partial \psi}{\partial \rho} - \rho\frac{\partial \psi}{\partial z}\right) + \frac{i\hbar z\cos\varphi}{\rho}\cdot\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}$$

$$\hat{L}_y \psi = i\hbar \frac{z}{\rho}\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\underbrace{(\hat{e}_\rho \cdot \hat{e}_y)}_{=\sin\varphi} - i\hbar\left(z\frac{\partial \psi}{\partial \rho} - \rho\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)\underbrace{(\hat{e}_\varphi \cdot \hat{e}_y)}_{=\cos\varphi} - i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\underbrace{(\hat{e}_z \cdot \hat{e}_y)}_{=0}$$

$$= -i\hbar \cos\varphi\left(z\frac{\partial \psi}{\partial \rho} - \rho\frac{\partial \psi}{\partial z}\right) + \frac{i\hbar z\sin\varphi}{\rho}\cdot\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}$$

$$\hat{L}_z \psi = -i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}. \quad //$$

Tirando a expressão para $\hat{L}_z$, as expressões para $\hat{L}_x$ e $\hat{L}_y$ ñ são muito usadas(*), mas eu fiz este exercício porque vou pedir-vos para o repetirem para coordenadas esféricas, onde os resultados são bem mais interessantes

(*Porquê? Resp: Nos problemas com simetria cilíndrica, só $\hat{L}_z$ é que aparece exp. no Hamiltoniano)

—— x ——

Considere-se agora um problema invariante por rotação, ou seja

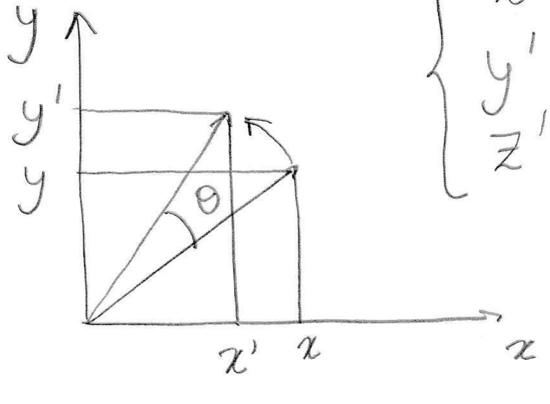
$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(|\vec{r}|) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r)$$

Suponhamos um auto-estado $\psi(\vec{r})$ de $\hat{H}$, com energia E, i.e.

$$\hat{H}(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r})$$

efectue-se uma rotação por um ângulo θ em torno do eixo dos z (q. eixo dá, já que a simetria é esférica)

$$\vec{r}' = R^z_\theta \cdot \vec{r} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$



$$\begin{cases} x' = x\cos\theta - y\sin\theta \\ y' = x\sin\theta + y\cos\theta \\ z' = z \end{cases}$$

Já que rodamos o sistema de coordenadas, nada se passou, por isso:

$$\hat{H}(\vec{r}')\psi(\vec{r}') = E\psi(\vec{r}') \iff$$

$$\overset{\Vert}{\hat{H}(\vec{r})}\psi(\vec{r}') = E\psi(\vec{r}')$$

$$\downarrow$$

ou seja, $\psi(\vec{r}')$ é um auto-estado de $\hat{H}(\vec{r})$ com a mesma energia.

N.B.: Note-se que, expressando $\vec{r}'$ em termos de x, y, z em $\psi(\vec{r}')$, nada nos garante que vamos obter o mesmo estado!!

A única garantia é que $\psi(\vec{r}')$ tem a mesma energia que $\psi(\vec{r})$. Mas se $\psi(\vec{r}')$ e $\psi(\vec{r})$ ñ s. a mesma função de $\vec{r}$, então concluímos que $\psi(\vec{r})$ é degenerado...

Suponhamos que θ é muito pequeno. Temos:

$$x' = x - y\theta$$
$$y' = x\theta + y$$

$$\hat{H}(\vec{r})\,\psi(x - y\theta, x\theta + y, z) = E\,\psi(x - y\theta, x\theta + y, z)$$

Mas $\psi(x - y\theta, x\theta + y, z) \simeq \psi(x, y, z)$

$$- y\theta\frac{\partial\psi}{\partial x} + x\theta\frac{\partial\psi}{\partial y} + O(\theta^2)$$

$$\simeq \psi(x,y,z) + \theta\left(x\frac{\partial\psi}{\partial y} - y\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)$$

$$\simeq \psi(x,y,z) + \frac{i}{\hbar}\theta\,\hat{L}_z\,\psi(x,y,z)$$

(em 1ª ordem em θ)

Assim

$$\cancel{\hat{H}\psi} + \frac{i}{\hbar}\theta\,\hat{H}\hat{L}_z\psi = \cancel{E\psi} + \frac{i}{\hbar}\theta\,\hat{L}_z(\underbrace{E\psi}_{\hat{H}\psi})$$

$$\Leftrightarrow \frac{i}{\hbar}\theta\,[\hat{H}, \hat{L}_z]\,\psi = 0.$$

Como as auto-funções da energia formam um conjunto completo, concluímos que

$$[\hat{A}, \hat{L}_z] = 0.$$

Como a escolha de eixos é arbitrária para um problema com simetria esférica (posso chamar aos eixos o que quiser :-)) ...

$$[\hat{A}, \hat{L}_i] = 0 \qquad i = x, y, z$$

A invariância de rotação de $\hat{H}(\vec{r})$ segundo todos os eixos implica que $\hat{H}$ e $\hat{\vec{L}}$ comutam.

Note-se que se a invariância fosse apenas em torno do eixo dos z (simetria cilíndrica ou seja $V(x,y,z) = V(\rho, z)$) apenas $\hat{L}_z$ comutaria com $\hat{H}$ (já ñ posso chamar aos eixos o que quiser :-( )

Recorde-se que do teorema de Ehrenfest, temos

$$\frac{d\langle\hat{A}\rangle_t}{dt} = \frac{\partial\langle\hat{A}\rangle_t}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle_t$$

em que $\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi_t|\hat{A}|\psi_t\rangle$, etc.

Como $\hat{L}_i$ ñ depende exp. do tempo, temos

$$\frac{d\langle \hat{L}_i \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\langle [\hat{L}_i, \hat{H}] \rangle = 0$$, neste caso, ou seja o valor médio de $\hat{L}_i$ é cons. na dinâmica

$$\Downarrow$$

[A existência de uma simetria implica uma Lei de Conservação]

$$\Downarrow$$

Teorema de Noether

Caixa: Teorema de Ehrenfest

Considere-se $\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi_t | \hat{A} | \psi_t \rangle$ (rep. Schrödinger)

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \frac{\partial \langle \psi_t|}{\partial t} \hat{A} |\psi_t\rangle + \langle \psi_t | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi_t \rangle + \langle \psi_t | \hat{A} \frac{\partial}{\partial t} |\psi_t\rangle$$

Mas $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\psi_t\rangle = \hat{H}|\psi_t\rangle$ ES dep. tempo

(conj.) $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle \psi_t| = \langle \psi_t | \hat{H}$, donde resulta:

$$\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle\psi_t|\hat{H}\hat{A}|\psi_t\rangle - \frac{i}{\hbar}\langle\psi_t|\hat{A}\hat{H}|\psi_t\rangle$$

$$= \left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\psi_t|[\hat{A},\hat{H}]|\psi_t\rangle$$

$$= \left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A},\hat{H}]\rangle \quad \text{QED}$$

$$\frac{1}{i\hbar}[\hat{A},\hat{B}] \longrightarrow \{\hat{A},\hat{B}\}_{PB}$$

[limite clássico] Parêntese de Poisson

Note-se que, dado que $[\hat{H}(t),\hat{H}(t)]=0$ temos que:

$$\left\langle\frac{d\hat{H}}{dt}\right\rangle = \left\langle\frac{\partial\hat{H}}{\partial t}\right\rangle$$

se o Hamiltoniano não depender exp. do tempo, isto é zero e temos:

$$\left\langle\frac{d\hat{H}}{dt}\right\rangle = 0 \Rightarrow$$ Invariância em rel. ao tempo imp. conservação da energia !!