F 689 – Mecânica Quântica I

2º Semestre de 2022

30/11/2022

Aula 24

Aula passada

Momento angular orbital:

$$L_x = YP_z - ZP_y$$
$$L_y = ZP_x - XP_z$$
$$L_z = XP_y - YP_x$$

Regras de comutação:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z$$
$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x$$
$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y$$

Definição geral de momento angular: 3 operadores tais que

$$\boxed{\begin{aligned}[][J_x, J_y] &= i\hbar J_z \\ [J_y, J_z] &= i\hbar J_x \\ [J_z, J_x] &= i\hbar J_y\end{aligned}}$$

Aula passada

Módulo quadrado do momento angular: $$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

$$\left[J^2, J_i\right] = 0$$

Assim, escolheremos J^2 e, por exemplo, J_z, para formar um par de operadores que comutam.

Operadores "escada": $$J_\pm = J_x \pm iJ_y$$

$$(J_\pm)^\dagger = J_\mp$$

$$J_-J_+ = J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z$$

$$J_+J_- = J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z$$

$$J_+J_- + J_-J_+ = 2(J_x^2 + J_y^2)$$

$$= 2(J^2 - J_z^2)$$

$$J^2 = \frac{1}{2}\left(J_+J_- + J_-J_+\right) + J_z^2$$

Regras de comutação dos operadores "escada": $$\left[J_z, J_+\right] = \hbar J_+$$

$$\left[J_z, J_-\right] = -\hbar J_-$$

$$\left[J_+, J_-\right] = 2\hbar J_z$$

$$\left[J^2, J_\pm\right] = 0$$

Aula passada

Auto-vetores simultâneos de J^2, J_z :

$$J^2 \left|k,j,m\right\rangle = j\left(j+1\right)\hbar^2 \left|k,j,m\right\rangle$$
$$J_z \left|k,j,m\right\rangle = m\hbar \left|k,j,m\right\rangle$$

onde k distingue entre os auto-vetores diferentes com mesmo (j,m).
Os valores possíveis de (j,m) são:

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \ldots$$
$$m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j$$

Para cada j, há $2j+1$ valores possíveis de m.

Aula passada

Base padrão: $[k = 1, 2, \ldots, g(j)]$ $\langle k', j', m' | k, j, m\rangle = \delta_{k,k'}\delta_{j,j'}\delta_{m,m'}$

$$\sum_{j} \sum_{m=-j}^{+j} \sum_{k=1}^{g(j)} |k, j, m\rangle \langle k, j, m| = \mathbb{1}$$

Ação universal dos operadores **J** na base padrão:

$$J^2 |k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |k, j, m\rangle$$

$$J_z |k, j, m\rangle = m\hbar |k, j, m\rangle$$

$$J_+ |k, j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\hbar |k, j, m+1\rangle$$

$$J_- |k, j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\hbar |k, j, m-1\rangle$$

O momento angular orbital

$$L_x = YP_z - ZP_y$$
$$L_y = ZP_x - XP_z$$
$$L_z = XP_y - YP_x$$

rep. de posição

$$L_x = \frac{\hbar}{i}\left(\overset{y}{Y}\frac{\partial}{\partial z} - \overset{z}{Z}\frac{\partial}{\partial y}\right)$$
$$L_y = \frac{\hbar}{i}\left(\overset{z}{Z}\frac{\partial}{\partial x} - \overset{x}{X}\frac{\partial}{\partial z}\right)$$
$$L_z = \frac{\hbar}{i}\left(\overset{x}{X}\frac{\partial}{\partial y} - \overset{y}{Y}\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

É MAIS CONVENIENTE USAR COORDENADAS ESFÉRICAS: (r, θ, ϕ)

ELEMENTO DE VOLUME: $dV = dx\,dy\,dz =$

$$= r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi \equiv r^2 \, dr \, d\Omega$$

$$d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$$

Usando coordenadas esféricas

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi$$
$$z = r\cos\theta$$

$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$
$$\tan\theta = \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}$$
$$\tan\phi = \frac{y}{x}$$

$$r \in [0, +\infty)\,,$$
$$\theta \in [0, \pi]\,,$$
$$\phi \in [0, 2\pi)\,.$$

POR EXEMPLO: $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \phi}$

FAZENDO ISSO ....

$$L_x = i\hbar\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right];\quad L_y = i\hbar\left[-\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\sin\phi}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right]$$

$$L_\pm = \hbar\, e^{\pm i\phi}\left[\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{i}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right];\quad L_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$L^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

ESSES OPERADORES NÃO DEPENDEM DE r

BASE DE AUTO-FUNÇÕES COMUNS A L^2 E L_z:

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi)=\ell(\ell+1)\psi(r,\theta,\phi)$$

$$\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\psi(r,\theta,\phi)=m\,\psi(r,\theta,\phi)$$

SOLUÇÃO DO TIPO: $\psi_{k\ell m}(r,\theta,\phi)=f_{k\ell}(r)\,Y_{\ell m}(\theta,\phi)$

$f_{k\ell}(r)$ NÃO DEPENDE DE m, PORQUE É UMA BASE PADRÃO.

NORMALIZAÇÃO: $\int|\psi_{k\ell m}(r,\theta,\phi)|^2 r^2 dr\, d\Omega = 1$

VAMOS ASSUMIR, POR CONVENIÊNCIA, QUE AS PARTES RADIAL E ANGULAR SÃO, SEPARADAMENTE, NORMALIZADAS A UM.

$$\int_0^\infty |f_{n\ell}(r)|^2 r^2 \, dr = 1 \qquad \text{E} \qquad \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \, |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta = 1$$

Auto-funções de L^2 e L_z

EQUAÇÃO DE L_z: $\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\left[Y_{\ell m}(\theta,\phi)\right] = m\, Y_{\ell m}(\theta,\phi)$

SOLUÇÃO: $Y_{\ell m}(\theta,\phi) = F_{\ell m}(\theta)\, e^{im\phi}$

A FUNÇÃO DE ONDA DEVE SER CONTÍNUA:

$$\Rightarrow \quad Y_{\ell m}(\theta,\phi) = Y_{\ell m}(\theta,\phi+2\pi) \Rightarrow \cancel{F_{\ell m}(\theta)}\,\cancel{e^{im\phi}} = \cancel{F_{\ell m}(\theta)}\,\cancel{e^{im\phi}}\, e^{i2\pi m}$$

$$\Rightarrow e^{i2\pi m} = 1 \Rightarrow m = \text{INTEIRO} \in \mathbb{Z}$$

$$= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$$

COMO $m = -\ell, -\ell+1, \ldots, \ell-1, \ell \Rightarrow \ell =$ INTEIRO NÃO NEGATIVO

$\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots$ ℓ NÃO PODE SER SEMI-INTEIRO

PARA A PARTE DE θ: LEMBRE-SE QUE $J_+|j, m=j\rangle = 0$

PARTICULARIZANDO PARA O MOM. ANG. ORBITAL:

$$L_+ Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = 0$$

$$\Rightarrow \cancel{e^{i\phi}}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{i}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right] F_{\ell\ell}(\theta)\, e^{i\ell\phi} = 0$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\ell}{\tan\theta}\right] F_{\ell\ell}(\theta)\, \cancel{e^{i\ell\phi}} = 0$$

$$\Rightarrow F'_{\ell\ell}(\theta) = \frac{\ell}{\tan\theta} F_{\ell\ell}(\theta) \Rightarrow \frac{F'_{\ell\ell}(\theta)}{F_{\ell\ell}(\theta)} = \frac{d}{d\theta}\left[\ln F_{\ell\ell}(\theta)\right] =$$

$$= \frac{\ell}{\tan\theta} = \ell\,\frac{\cos\theta}{\sin\theta} = \ell\,\frac{d}{d\theta}\ln\left[\sin\theta\right]$$

$$\Rightarrow \frac{d}{d\theta}\left[\ln F_{\ell\ell}(\theta) - \ell \ln \sin\theta\right] = 0 \Rightarrow$$

$$\ln F_{\ell\ell}(\theta) - \ell \ln \sin\theta = c'_\ell$$

$$\ln\left[\frac{F_{\ell\ell}(\theta)}{\sin^\ell\theta}\right] = c'_\ell$$

$$\Rightarrow \frac{F_{\ell\ell}(\theta)}{\sin^\ell\theta} = e^{c'_\ell} = C_\ell \Rightarrow \boxed{F_{\ell\ell}(\theta) = C_\ell \sin^\ell\theta}$$

C_ℓ = CONST. DE NORMALIZAÇÃO: $Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = C_\ell \sin^\ell\theta\, e^{i\ell\phi}$

$$\int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, |Y_{\ell m}(\theta,\phi)|^2 = 1$$

$$\int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, |C_\ell|^2 \sin^{2\ell}\theta\, \overbrace{|e^{i\ell\phi}|^2}^{1} = 1$$

$$2\pi |C_\ell|^2 \underbrace{\int_0^\pi \sin^{(2\ell+1)}\theta\, d\theta}_{\frac{2^{(2\ell+1)}(\ell!)^2}{(2\ell+1)!}} = 1$$

$$\boxed{C_\ell = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!}\sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}}}$$

PARA OBTERMOS $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ $(m<\ell)$, BASTA "ABAIXAR" $\underline{m}$, A PARTIR DE $m=\ell$:

$$L_- Y_{\ell\ell}(\theta,\phi) = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)-\ell(\ell-1)}\; Y_{\ell,\ell-1}(\theta,\phi)$$

$$= \hbar\sqrt{2\ell}\; Y_{\ell,\ell-1}(\theta,\phi)$$

$$L_- Y_{\ell,\ell-1}(\theta,\phi) \propto Y_{\ell,\ell-2}$$

$$\vdots$$

JÁ NORMALIZADAS A 1. DE MANEIRA GERAL:

$$e^{-i\phi}\left[-\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{i}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right]\underbrace{Y_{\ell m}(\theta,\phi)}_{F_{\ell m}(\theta)\,e^{im\phi}} = \sqrt{\ell(\ell+1)-m(m-1)}\;\underbrace{Y_{\ell,m-1}(\theta,\phi)}_{F_{\ell m}(\theta)\,e^{i(m-1)\phi}}$$

$$\left[-\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{m}{\tan\theta}\right]F_{\ell m}(\theta) = \sqrt{\ell(\ell+1)-m(m-1)}\;F_{\ell,m-1}(\theta)$$

NA PRÁTICA, AS FUNÇÕES $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ SÃO OBTIDAS EM TABELAS. ELAS SÃO CHAMADAS DE HARMÔNICOS ESFÉRICOS

Harmônicos esféricos

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$\ell = 0, \; m = 0$

$Y_\ell^m(\theta, \phi)$

$\ell = 1$

$$\begin{cases} Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}} \sin\theta \, e^{\pm i\varphi} \\ Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}} \cos\theta \end{cases}$$

$m = \pm 1$

$m = 0$

$\ell = 2$

$$\begin{cases} Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\dfrac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \, e^{\pm 2i\varphi} \\ Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta \, e^{\pm i\varphi} \\ Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\dfrac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \end{cases}$$

$m = \pm 2$

$m = \pm 1$

$m = 0$

Propriedades importantes dos harmônicos esféricos

Ortonormalização:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \; Y^*_{\ell' m'}(\theta,\phi)\, Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \delta_{\ell\ell'}\,\delta_{m,m'}$$

Expansão de funções quaisquer de θ e ϕ QUALQUER FUNÇÃO $f(\theta,\phi)$ PODE SER EXPANDIDA EM H. ESF.

$$f(\theta,\phi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} C_{\ell,m}\, Y_{\ell m}(\theta,\phi)$$

ONDE:

$$C_{\ell m} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \; Y^*_{\ell m}(\theta,\phi)\, f(\theta,\phi)$$

Fechamento no espaço de funções de θ e ϕ

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} Y^{*}_{lm}(\theta', \phi') \, Y_{lm}(\theta, \phi) = \delta[\cos\theta - \cos\theta'] \, \delta(\phi - \phi') =$$

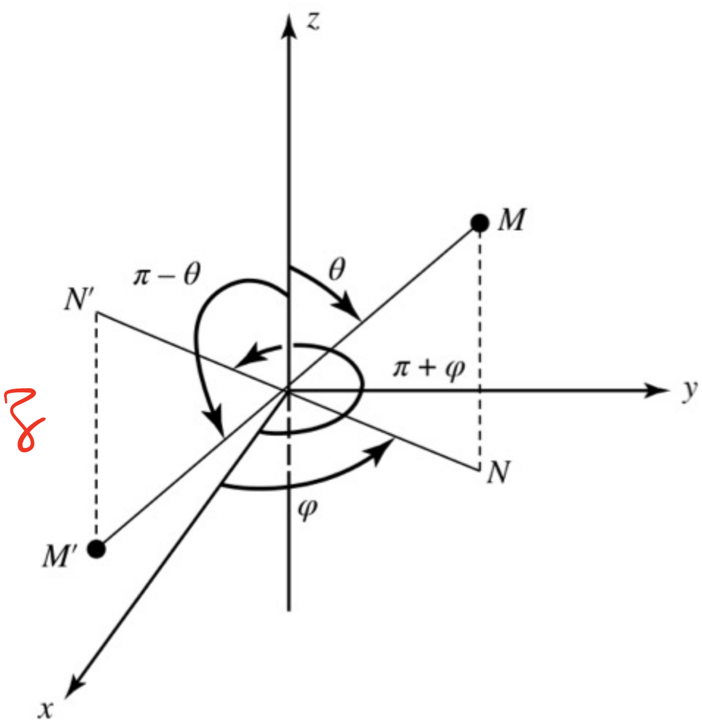
$$= \frac{1}{\sin\theta} \delta(\theta - \theta') \, \delta(\phi - \phi')$$

Complexo conjugado: $\left[Y_{lm}(\theta, \phi) \right]^{*} = (-1)^{m} \, Y_{l(-m)}(\theta, \phi)$

Paridade: $\vec{r} \to -\vec{r}$

SE $\psi(r,\theta,\phi) = f_{kl}(r)\, Y_{lm}(\theta,\phi)$

COMO ELA MUDA SE $\vec{r} \to -\vec{r}$



CARTESIANAS: $x \to -x,\ y \to -y,\ z \to -z$

COORD. ESFÉRICAS: $r \to r$

$\theta \to \pi - \theta,\ \phi \to \phi + \pi$

$$P\psi(r,\theta,\phi) = \psi(r,\pi-\theta,\phi+\pi) = f_{kl}(r)\, Y_{lm}(\pi-\theta,\phi+\pi)$$

$$Y_{lm}(\pi-\theta,\phi+\pi) = (-1)^{l}\, Y_{lm}(\theta,\phi)$$

TÊM PARIDADE BEM DEFINIDA, DADA POR $\underline{l}$

Valores esperados nos estados $|k,l,m\rangle$

$$\langle k l m | L_z | k l m \rangle = m\hbar \langle k l m | k l m \rangle = m\hbar$$

$$\langle k l m | L_x | k l m \rangle = \langle k l m | \frac{1}{2}(L_+ + L_-) | k l m \rangle$$

$$= \langle k l m | \frac{1}{2}\left[\# | k, l, m-1 \rangle + \# | k, l, m+1 \rangle \right] = 0$$

$$\langle k l m | L_y | k l m \rangle = \frac{i}{2} \langle k l m | (L_- - L_+) | k l m \rangle = 0$$

$$\langle k l m | L^2 | k l m \rangle = l(l+1)\hbar^2$$

$$\langle k l m | L_x^2 | k l m \rangle = \frac{1}{4} \langle k l m | (L_+ + L_-)(L_+ + L_-) | k l m \rangle$$

$$= \frac{1}{4} \langle k l m | (L_+^2 + L_-^2 + L_+ L_- + L_- L_+) | k l m \rangle = \frac{1}{4} \langle k l m | (L_+ L_- + L_- L_+) | k l m \rangle$$

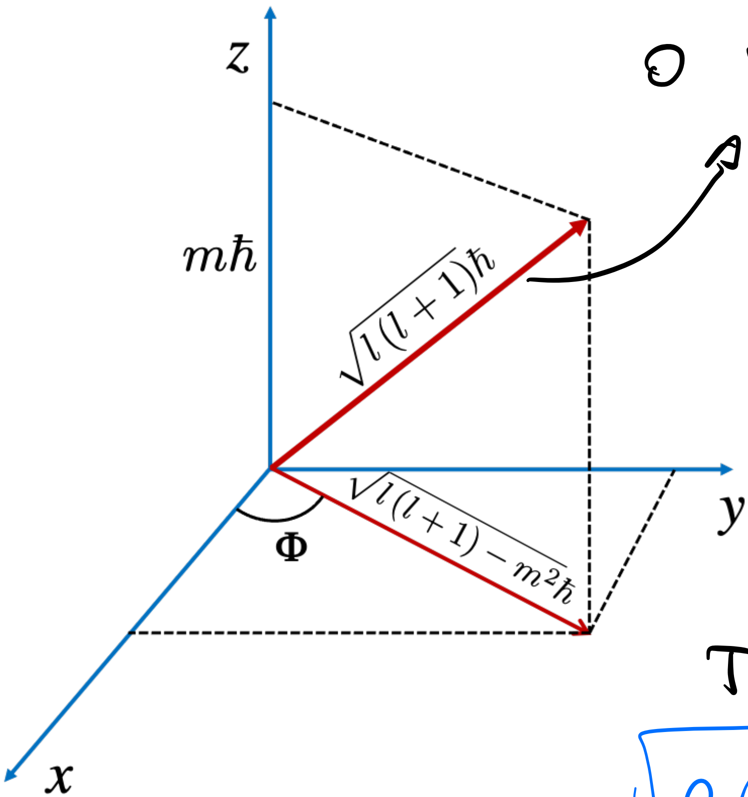
$$= \frac{1}{2} \langle k l m | (L^2 - L_z^2) | k l m \rangle = \frac{1}{2}\left[l(l+1) - m^2 \right]\hbar^2$$

ANALOGAMENTE:

$$\langle k l m | L_y^2 | k l m \rangle = \left[l(l+1) - m^2 \right] \frac{\hbar^2}{2} = \langle k l m | L_x^2 | k l m \rangle$$

$$\langle k l m | L_z^2 | k l m \rangle = m^2 \hbar^2$$

Uma visão (semi-)clássica



O VETOR INDICADO TEM MÓDULO

$$\sqrt{\ell(\ell+1)}\,\hbar = L$$

SUA PROJEÇÃO NO EIXO z É

$$m\hbar = L_z$$

SUA PROJEÇÃO NO PLANO xy TEM MÓDULO:

$$\sqrt{\ell(\ell+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2} = \sqrt{\ell(\ell+1)-m^2}\,\hbar$$

E ELE FAZ UM ÂNGULO Φ COM O EIXO $\underline{x}$:

AS COMPONENTES NO PLANO xy SÃO:

$$L_x = \sqrt{\ell(\ell+1)-m^2}\,\hbar\cos\Phi \; ; \; L_y = \sqrt{\ell(\ell+1)-m^2}\,\hbar\sin\Phi$$

ESSE VETOR CLÁSSICO PODE SER RELACIONADO AOS VALORES ESPERADOS QUÂNTICOS SE TOMARMOS Φ COMO VARIÁVEL ALEATÓRICA UNIFORMEMENTE DISTRIBUÍDA EM $[0,2\pi)$

$P(\Phi) \rightarrow$ DIST. DE PROBABILIDADE

$$P(\Phi) = \frac{1}{2\pi} \Rightarrow \int_0^{2\pi} P(\Phi)\, d\Phi = 1$$

$$\langle L_x \rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m^2}\,\hbar \int_0^{2\pi} P(\Phi) \cos\Phi \, d\Phi = 0$$

$$\langle L_y \rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m^2}\,\hbar \int_0^{2\pi} P(\Phi) \sin\Phi \, d\Phi = 0$$

$$\langle L_x^2 \rangle = [\ell(\ell+1) - m^2]\hbar^2 \underbrace{\int_0^{2\pi} P(\Phi)\cos^2\Phi\, d\Phi}_{\frac{1}{2}}$$

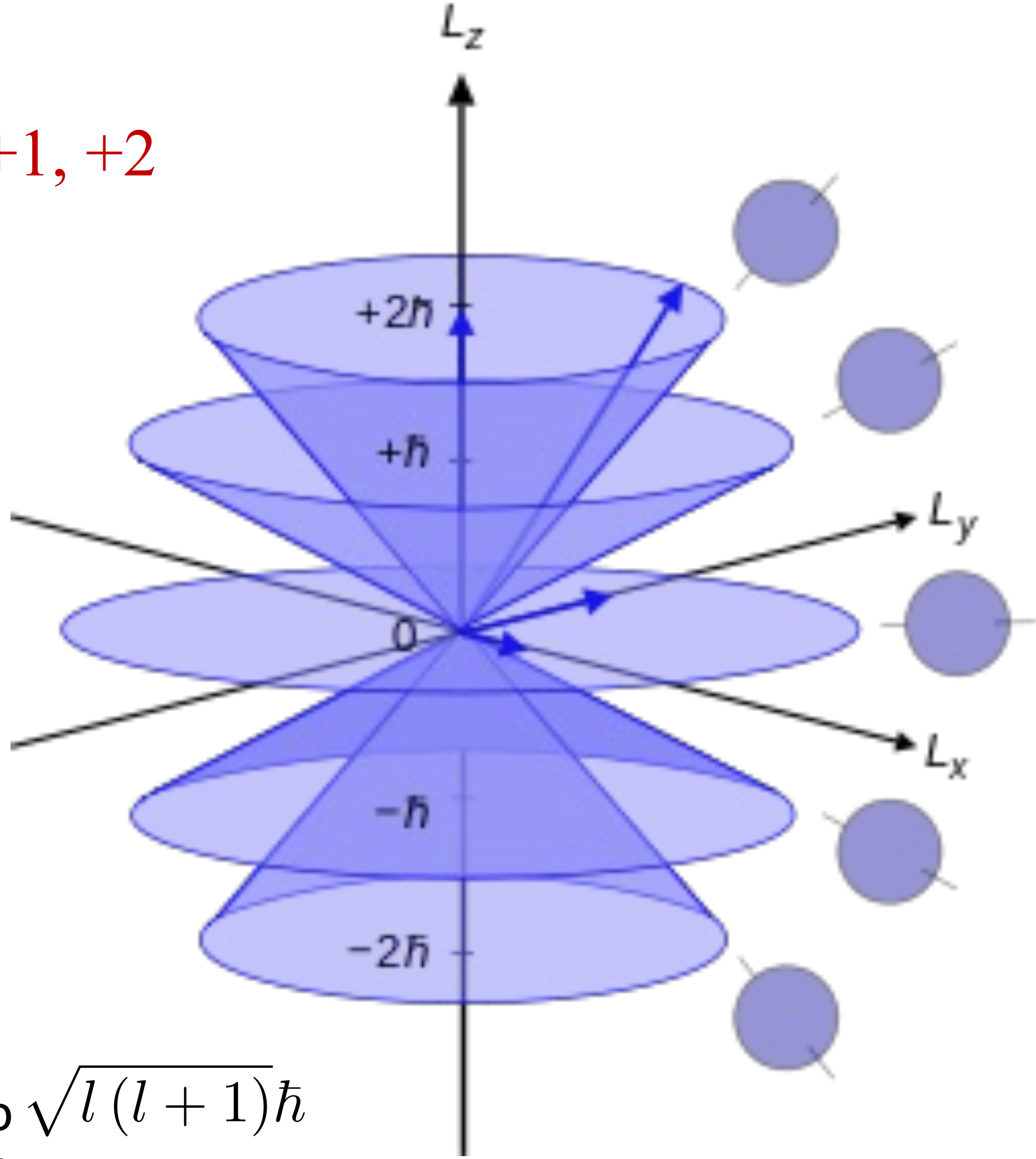
$$= [\ell(\ell+1) - m^2]\frac{\hbar^2}{2}$$

$$\langle L_y^2 \rangle = [\ell(\ell+1) - m^2]\frac{\hbar^2}{2}$$

EMBORA ESSES RESULTADOS COINCIDAM COM AS <u>MÉDIAS</u> QUÂNTICAS, NEM TUDO FUNCIONA. MEDIDAS DE L_x OU L_y <u>SÓ PODEM</u> RESULTAR EM

$m\hbar$ ONDE $m = -\ell, -\ell+1, \ldots, \ell-1, \ell$

l=2, m=-2, -1, 0, +1, +2



Vetor clássico de módulo $\sqrt{l\,(l+1)}\hbar$
Com componente z: $m\hbar$