

AULA 3

MECÂNICA QUÂNTICA II

3.3) Conseqüências da Invariância por Rotação

3.3.1) Rotação e Harmônicos Esféricos

Considere uma partícula de spin 0 cujo autoestado de momento angular \vec{L} com projeção ao longo do eixo Z , L_z , segundo um referencial K é igual a m e é representado por $|lm\rangle$

Sob rotação R

$$|lm; R\rangle = \sum_{m'} |lm'\rangle D_{m'm}^l(R) \quad (3.31)$$

$m = -l, -l+1, \dots, l$ (inteiros)

Seja $r\vec{n}$ o autovalor de posição, com vetor $\vec{n}(\theta, \phi)$ em K

então
$$\langle \vec{n} | lm \rangle = Y_{lm}(\theta, \phi) \equiv Y_{lm}(\vec{n})$$

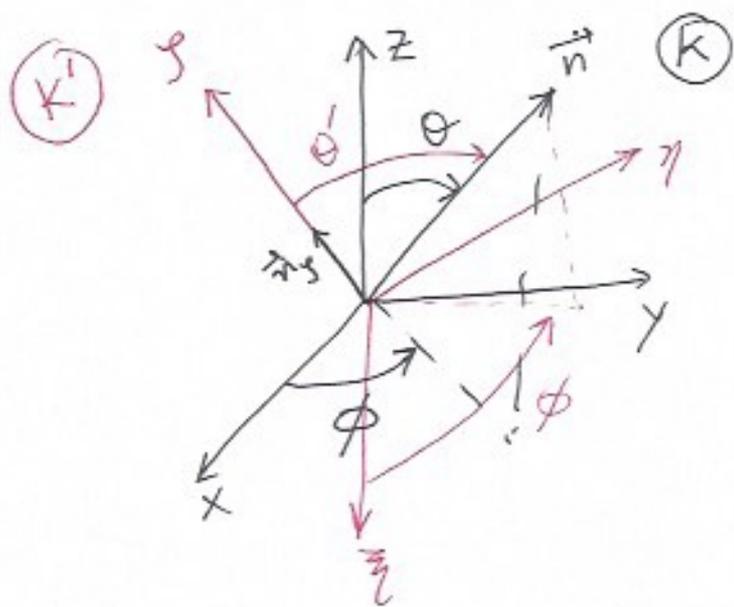
Se a orientação de \vec{n} no referencial rodado K' for (θ', ϕ')

então
$$\langle \vec{n} | lm; R \rangle = Y_{lm}(\theta', \phi') \quad m \text{ é autovalor de } \vec{n}_y \cdot \vec{L} = L_y$$

Logo sob rotação $R: K \rightarrow K'$ os harmônicos esféricos se transformam como

$$Y_{lm}(\theta', \phi') = \sum_{m'} Y_{lm'}(\theta, \phi) D_{m'm}^l(R) \quad (3.32)$$

que é função de um único vetor \vec{n} em 2 referenciais distintos K e K' . Aqui m é o autovalor de \vec{L} ao longo de direção Y em K' e m' é o autovalor de L_z



$\langle \vec{n} | l m; R \rangle = \langle \vec{n} | D(R) | l m \rangle = \langle R^{-1} \vec{n} | l m \rangle = Y_{lm}(R^{-1} \vec{n})$
 onde $R^{-1} \vec{n}$ é o vetor que rodado de R se transforma em \vec{n}

$$Y_{lm}(\theta', \phi') = Y_{lm}(R^{-1} \vec{n}) = \sum_{m'} Y_{lm'}(\vec{n}) D_{m'm}^l(R)$$

então

$$Y_{lm}(R \vec{n}) = \sum_{m'} Y_{lm'}(\vec{n}) D_{m'm}^l(R^{-1}) = \sum_{m'} Y_{lm'}(\vec{n}) [D_{m'm}^l(R)]^* \quad (3.33)$$

usando $D_{m'm}^l(R^{-1}) = (D_{m'm}^l(R))^*$

em (3.33) m e m' são auto-valores de L_z e os harmônicos esféricos são funções das orientações de 2 vetores $R \vec{n}$ e \vec{n} no mesmo referencial K !

Para $\vec{n} = (0, 0, 1) = \hat{z}$
~~usando $(0, 0, 1)$ em K~~

$$Y_{lm}(\vec{n}) = Y_{lm}(0, \phi) = \delta_{m,0} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}$$

$\Rightarrow m'=0$ em (3.33) $\Rightarrow \gamma$ não entra e podemos tomá-lo como 0

na representação de $R^{\vec{n}}$ for dado por (β, α) então (3.33) \Rightarrow

$$Y_{lm}(\beta, \alpha) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} D_{m0}^{l*}(\alpha, \beta, 0) \quad (3.34) \text{ c.f. (3.29)}$$

O caso $m=0$ de (3.32)

$$\begin{aligned} Y_{l0}(\theta', \phi') &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta') \\ &= \sum_m Y_{lm}(\theta, \phi) D_{m0}^l(\alpha, \beta, 0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore P_l(\vec{n}, \vec{n}_0) &= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_m Y_{lm}(\theta, \phi) \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{lm}^*(\beta, \alpha) \\ &= \frac{4}{2l+1} \sum_m Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\beta, \alpha) \quad (3.35) \end{aligned}$$

que é o teorema de adição!

3.3.2) Estados de Helicidade

Queremos construir autoestados do momento angular total para partículas com spin.

O conceito chave aqui será o de helicidade: a projeção do momento angular total \vec{J} de partícula na direção de seu momento linear \vec{p} .

Para partículas de massa não nula

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \vec{J} \cdot \vec{p} = \vec{S} \cdot \vec{p}$$

a helicidade $h \equiv \frac{\vec{J} \cdot \vec{p}}{p} = \frac{\vec{S} \cdot \vec{p}}{p}$ é um operador que tem (27)

autovalores $\lambda = -s, -s+1, \dots, s-1, s$

h é um operador pseudo-escalar (\vec{J} é um operador vetorial e \vec{S} um operador axial)

$$[h, \vec{J}] = 0 \text{ mas } [h, \vec{L}] \neq 0, [h, \vec{S}] \neq 0$$

Um CCOC possível é: $H, h, J^2, S^2, J_z \Rightarrow p(\text{ou } E), \lambda, j, s, m$
 seus autovalores. Em geral, não precisamos mostrar explicitamente (^{propriedade intrínseca!})

Se $\vec{p} = p\vec{n}$ é o momento de uma partícula ao longo da direção $\vec{n} = (\theta, \phi)$, i.e. $\vec{n} \cdot \hat{z} = \cos \theta$ etc., então $|p\hat{z}, \lambda\rangle$ é o estado que representa uma partícula com momento ao longo do eixo \hat{z} e helicidade λ , como λ é invariante por rotação podemos conectar

$$|p\hat{z}, \lambda\rangle \longrightarrow |p\vec{n}, \lambda\rangle \text{ por uma rotação } \hat{z} \rightarrow \vec{n}$$

$$|p\vec{n}, \lambda\rangle = e^{-i\phi J_z} e^{-i\theta J_y} |p\hat{z}, \lambda\rangle = \mathcal{D}(\phi, \theta, 0) |p\hat{z}, \lambda\rangle \quad (3.36)$$

onde usamos os ângulos de Euler α, β, γ identificados com $\phi, \theta, \gamma = 0$ (arbitrário). Definimos

$$\mathcal{D}(\vec{n}) \equiv \mathcal{D}(\phi, \theta, 0) \quad (3.37a)$$

$$\mathcal{D}_{mm'}^j(\vec{n}) \equiv \mathcal{D}_{mm'}^j(\phi, \theta, 0) \quad (3.37b)$$

Como $h = \frac{\vec{J} \cdot \vec{p}}{p} = J_z$ se $\vec{p} = p\hat{z} \Rightarrow |p\hat{z}, \lambda\rangle$ é autoestado de J_z com autovalor λ . Assim podemos decompor ~~o estado~~ $|p\hat{z}, \lambda\rangle$ em autoestados $|p j m\rangle$ c/ $m = \lambda$

$$|p\hat{z}, \lambda\rangle = \sum_{j=|\lambda|}^{\infty} |p j \lambda\rangle \langle p j \lambda | p\hat{z}, \lambda\rangle \quad (3.38)$$

$\leftarrow j \geq |m|$ (inteiro/semi-inteiro dependendo de s !)

Usando (3.36) e (3.38) podemos escrever

$$\begin{aligned}
 |p\vec{n}, \lambda\rangle &= D(\vec{n}) |p\hat{z}, \lambda\rangle = D(\vec{n}) \sum_{j=|\lambda|}^{\infty} |p_j \lambda\rangle \langle p_j \lambda | p\hat{z}, \lambda\rangle \\
 &= \sum_{j=|\lambda|}^{\infty} \sum_{m=-j}^j |p_j m \lambda\rangle \langle p_j m \lambda | D(\vec{n}) |p_j \lambda\rangle \langle p_j \lambda | p\hat{z}, \lambda\rangle \\
 &= \sum_{j=|\lambda|}^{\infty} \sum_{m=-j}^j |p_j m \lambda\rangle D_{m\lambda}^j(\vec{n}) \langle p_j \lambda | p\hat{z}, \lambda\rangle \quad (3.39)
 \end{aligned}$$

Usando as normalizações (convencção)

$$\langle p_j m \lambda | p'_j m' \lambda' \rangle = \frac{\delta(p-p')}{pp'} \delta_{jj'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (3.40a)$$

$$\langle p\vec{n}, \lambda | p'\vec{n}', \lambda' \rangle = \delta^3(p\vec{n} - p'\vec{n}') \delta_{\lambda\lambda'} \quad (3.40b)$$

com a relação de completude associada

$$1 = \sum_{j m \lambda} \int_0^{\infty} p^2 dp |p_j m \lambda\rangle \langle p_j m \lambda| \quad (3.40c)$$

além da relação de ortogonalidade das matrizes de rotação

$$\int d\vec{n} D_{m\lambda}^j(\vec{n}) D_{m'\lambda'}^{j'*}(\vec{n}) = \frac{4\pi}{2j+1} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (3.41)$$

$$d\vec{n} = \sin\theta d\theta d\phi$$

podemos obter p/ uma partícula livre

$$|p_j m \lambda\rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{4\pi}} \int d\vec{n} D_{m\lambda}^{j*}(\vec{n}) |p\vec{n}, \lambda\rangle \quad (3.42)$$

↑
base de autoestados de
 E, \vec{p}, L_z, \hbar

↑
base de autoestados
de \vec{p}, \hbar

3.3.3) Distribuições Angulares em Decaimentos

Consideremos agora um estado de duas partículas \underline{a} e \underline{b} no referencial em que o momento total do sistema é nulo e $\vec{p}_a = -\vec{p}_b$. Nesse referencial

$p\vec{n}$ é o momento relativo

\vec{J} é o momento angular total do sistema

$\vec{J} \cdot \vec{n}$ tem autovalor

$$\Lambda \equiv \lambda_a - \lambda_b \quad (3.43)$$

λ_a e λ_b são invariantes por rotação.

Podemos então generalizar (3.42) para esse sistema, nesse referencial

$$|pJM\lambda_a\lambda_b\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \int d\vec{n} D_{M\Lambda}^J(\vec{n})^* |p\vec{n}, \lambda_a\lambda_b\rangle \quad (3.44)$$

e usando (3.44) e a convenção de normalização (3.40a), (3.40b)

$$\langle pJM\lambda_a\lambda_b | p'\vec{n}', \lambda'_a\lambda'_b \rangle = \frac{\delta(p-p')}{pp'} \delta_{\lambda_a\lambda'_a} \delta_{\lambda_b\lambda'_b} \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} D_{M\Lambda}^J(\vec{n}) \quad (3.45)$$

Consideremos agora o processo

$$a \rightarrow b + c$$

se a interação responsável por ele for invariante por rotação então a distribuição angular das partículas

será completamente de terminada por simetria

Se o spin da partícula a é S_a , então $J = S_a$ no referencial em que a está em repouso. Nesse referencial as partículas b e c têm momentos em sentidos opostos e helicidades λ_b e λ_c

Suponha que um detector seleccione estados finais $|f\rangle = |p\vec{n}, \lambda_b, \lambda_c\rangle$ então por conservação de momento angular apenas os processos de $|f\rangle$ com $J = S_a$ e um ^{dado} valor de M pode participar. Logo a amplitude para o processo i (c.f. 3.45)

$$A(M \rightarrow f) \propto \langle S_a M | p\vec{n}, \lambda_b, \lambda_c \rangle \propto D_{M\Lambda}^{S_a}(\vec{n}) \quad (3.46)$$

$$\Lambda = \lambda_b - \lambda_c$$

Simetria também restringe os coeficientes não especificados em (3.46). Invariancia por rotações implica que não podem depender de M , pois M é apenas definido se escolhermos um sistema de coordenadas ~~referencial~~ específico o que deve ser irrelevante se a interação for invariante por rotações. Esses coeficientes podem depender de λ_b e λ_c pois essas quantidades são invariantes por rotações, i.e. $C(\lambda_b, \lambda_c)$.

Se a interação for também invariante por reflexões, então, sendo helicidade um autovalor de um operador pseudo-escalar, i.e. que muda de sinal sobre reflexões $\Rightarrow C(\lambda_b, \lambda_c) = \pi_a \pi_b \pi_c C(-\lambda_b, -\lambda_c)$ onde levamos em conta a paridade intrínseca das partículas

$$a, b \text{ e } c \quad \pi_{a,b,c} = \pm 1$$

(31)

Na grande maioria dos casos, o estado inicial do sistema não é puro, isto é, não sabemos o valor de M . Nesse caso precisamos considerar uma mistura representada pela matriz densidade $\langle M | \rho | M' \rangle$.

3.3.4) Movimento de um Corpo Rígido

Vimos no semestre passado quando discutimos brevemente a dinâmica de moléculas, que os núcleos moleculares que são muito mais pesados que os elétrons, podem, em boa aproximação ser tratados como tendo posição fixa uns com relação aos outros \Rightarrow podem apenas sofrer rotações rígidas.

Aqui também considerações de simetria determinam em grande parte os estados estacionários e o espectro deste movimento de "corpo rígido".

A posição de um "corpo rígido" é especificada pelos vetores $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ mutuamente ortogonais - i.e. ao longo dos eixos (ξ, η, ζ) na definição dos ângulos de Euler, por exemplo.

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$: são variáveis dinâmicas - eixos principais
3 operadores vetoriais que comutam entre si

O Hamiltoniano do sistema é derivado de sua forma clássica :

$$H = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad (3.47)$$

Números, não operadores - posição relativa dos constituintes está fixa! (32)

onde $I_{a,b,c}$ são os momentos de inércia principais e $J_{a,b,c}$ são as projeções do momento angular nos eixos principais

$$\begin{aligned} J_a &= \vec{a} \cdot \vec{J} \\ J_b &= \vec{b} \cdot \vec{J} \\ J_c &= \vec{c} \cdot \vec{J} \end{aligned} \quad (3.48)$$

O essencial é compreender que J_a não é uma componente de um operador vetorial, mas um operador pseudo escalar...

$$\text{i.e. } [\vec{J}, J_a] = [\vec{J}, J_b] = [\vec{J}, J_c] = 0 \quad (3.49)$$

$$\vec{J} = J_a \vec{a} + J_b \vec{b} + J_c \vec{c} = J_x \vec{e}_x + J_y \vec{e}_y + J_z \vec{e}_z \quad (3.50)$$

operadores $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$
vetoriais
projeção no referencial
do corpo rígido

vetores fixos no espaço
(não são operadores)

Assim

$$[J_a, J_b] = [J_i a_i, J_j b_j] = J_i [a_i, J_j] b_j + [J_i, J_j] a_i b_j + J_j [J_i, b_j] a_i$$

pois $[a_i, b_j] = 0$, e com \vec{a} é um operador vetorial

$$[J_i, a_j] = i \epsilon_{ijk} a_k \quad \text{e} \quad \vec{a} \times \vec{b} = \vec{c}$$

$$\begin{aligned} [J_a, J_b] &= i J_i \epsilon_{ijk} a_k b_j + i \epsilon_{ijk} J_k a_i b_j + J_j i \epsilon_{ijk} b_k a_i \\ &= -i J_i c_i + i J_k c_k - i J_j c_j = -i J_c \end{aligned} \quad (3.51)$$

No caso de um corpo rígido simétrico, \vec{c} o eixo de simetria, de forma que $I_a = I_b$

$$H = \frac{1}{2I_a} (J^2 - J_c^2) + \frac{1}{2I_c} J_c^2 \quad (3.52)$$

Como $[J^2, J_c] = 0$ esses operadores podem ser diagonalizados simultaneamente. Se k é o autovalor de J_c , a projeção de \vec{J} ao longo do eixo de simetria, o espectro é

$$E_{Jk} = \frac{1}{2I_a} (J(J+1) - k^2) + \frac{1}{2I_c} k^2 \quad (3.53)$$

$$k = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

a degenerescência em $\pm k$ é imputa por simetria; k é autovalor do pseudo-escalar J_c , logo $k \rightarrow -k$ sob reflexão. Mas H é invariante sob reflexão \Rightarrow estados de k opostos devem ter a mesma energia!

As funções de onda do corpo rígido simétrico também são determinadas por simetria. No referencial em que o corpo está instantaneamente em repouso, os estados são $\{|Jk; F\rangle\}$ onde F significa que o corpo está fixo. A função de onda Ψ é a amplitude de encontrar $|Jk; F\rangle$ no estado $|JM\rangle$ onde M é o autovalor de \vec{J} na direção fixa \vec{e}_z .

$$\Psi_{JMK} = \langle Jk; F | JM \rangle \quad (3.54)$$

Mas

$$|JK; F\rangle = D(\alpha\beta\gamma) |JK\rangle$$

$$\Rightarrow \Psi = \langle JM | D(R) | JK \rangle^*$$

$$\Psi_{JMK} = \sqrt{2J+1} D_{MK}^J(\alpha\beta\gamma)^* \quad (3.55)$$

normalizadas como

$$\int dR \Psi_{JMK}(\alpha\beta\gamma) \Psi_{J'M'K'}^*(\alpha\beta\gamma) = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \delta_{KK'}$$

Essas funções de onda também podem ser derivadas usando a eq. de Schrödinger do rotor simétrico (liste)

As paridades dos estados estacionários do rotor rígido simétrico têm consequências interessantes para o efeito Stark.

Se o corpo tem uma distribuição de carga com a mesma simetria ele terá um dipolo elétrico apontando na direção \vec{c} . O corpo entra em efeito Stark linear em um campo elétrico. \vec{E} externo devido à $H_I = -\vec{E} \cdot \vec{d}$

Um sistema com um Hamiltoniano invariante por reflexão e sem degenerações acidentais entre estados de paridade oposta não pode ter um efeito Stark linear, como já vimos antes, ~~mas também não~~ com o átomo de hidrogênio. Aqui no entanto há uma degenerescência entre estados de paridade oposta forçada pela simetria do sistema.

\Rightarrow esperamos efeito Stark linear!