

Mecânica Quântica II

2002

Conteúdo

| | |
|---|----------|
| Conteúdo | 1 |
| 1 Simetrias e Leis de Conservação | 3 |
| 1.1 Revisão de Mecânica Clássica | 3 |
| 1.2 Revisão de Propriedades das Matrizes | 4 |
| 1.2.1 Hermíticas ou Hermiteanas | 4 |
| 1.2.2 Matrizes Unitárias | 6 |
| 1.2.3 Propriedades Gerais | 8 |
| 1.3 Simetrias no Hamiltoniano | 9 |
| 1.3.1 Translações, Operador de Translação | 9 |
| 1.3.2 Rotações, Operador de Rotação | 13 |
| 1.3.3 Introdução à Teoria de Grupos | 17 |

Capítulo 1

Simetrias e Leis de Conservação

Schiff: c.7; Merzbacher: c. 16

1.1 Revisão de Mecânica Clássica

Da Mecânica Analítica sabe-se que as equações de movimento podem ser obtidas das equações de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

Onde:

- $L = T - V$ é o Lagrangeano do sistema, como usualmente;
- q_i é a coordenada generalizada i do sistema;
- \dot{q}_i é a derivada em ordem ao tempo da coordenada generalizada q_i ;
- $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$, convém lembrar que é o *momento canônico* ou *momento conjugado*. Note-se que se q_i não for uma coordenada generalizada, p_i não terá necessariamente as dimensões de um momento linear. Mais, se existir um potencial dependente da velocidade, então mesmo com uma coordenada Cartesiana q_i o momento *generalizado* associado não será idêntico ao usual momento *mecânico*

Se o Lagrangeano de um sistema não contiver uma dada coordenada q_i (podendo, no entanto, conter a velocidade corresponde \dot{q}_i), então a coordenada diz-se *cíclica* ou *ignorável*. A equação de movimento de Lagrange reduz-se, para uma coordenada cíclica, a:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0$$

ou

$$\frac{dq_i}{dt} = 0$$

o que significa que

$$p_i = \text{constante}.$$

Pode-se, então, afirmar, como um teorema geral de conservação, que o *momento conjugado generalizado* de uma *coordenada cíclica* é **conservado**

Os teoremas de conservação do momento podem ser facilmente transferidos para a formulação Hamiltoniana, trocando apenas L por H .

Convém relembrar as equações canónicas de Hamilton:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned}$$

A *física* do sistema está contida no Hamiltoniano, tudo o mais é dedução matemática. É a física do sistema que determina quais as coordenadas que explicitamente entram no Hamiltoniano. Se o sistema é simétrico sob determinadas transformações, essa simetria deve aparecer expressa no Hamiltoniano. Por exemplo: uma translação do sistema no espaço não pode alterar a situação física porque é equivalente à mudança de origem do sistema de coordenadas, enquanto o sistema permanece onde está. A afirmação de que essa mudança de origem não afecta a situação física assenta no facto de que o espaço é *homogéneo*. De acordo com estas considerações as coordenadas do centro de massa do sistema não podem aparecer explicitamente no Hamiltoniano, logo o momento total conserva-se. Analogamente, se um sistema livre é simétrico em relação a um determinado eixo, com certeza que uma rotação em torno desse eixo não alterará a situação física, logo admite-se que o espaço é *isotrópico*, isto é, não tem direcções privilegiadas. O Hamiltoniano não será, neste caso, uma função explícita do ângulo de rotação em torno desse eixo, consequentemente o momento conjugado, conservar-se-á. A lei de conservação do momento é uma consequência da *homogeneidade* do espaço. Por analogia pode dizer-se que a lei de conservação da energia é a expressão da *homogeneidade* fundamental na evolução do sistema ao longo do *tempo*.

1.2 Revisão de Propriedades das Matrizes

1.2.1 Hermíticas ou Hermiteanas

Diz-se das matrizes que são iguais à sua adjunta:

$$A = A^\dagger, \quad (A^\dagger = (A^t)^*)$$

Os operadores que são observáveis são representados por matrizes hermiticas. Estas matrizes apresentam as seguintes propriedades:

1. *Os valores próprios de um operador Hermítico são reais.*

Seja $|u_i\rangle$ um ket próprio próprio de A com valor próprio a_i , isso quer dizer que:

$$A|u_i\rangle = a_i|u_i\rangle$$

Tomando o produto escalar com $|u_i\rangle$:

$$\langle u_i|A|u_i\rangle = a_i\langle u_i|u_i\rangle$$

Mas $\langle u_i|A|u_i\rangle$ é um número real porque:

$$\langle u_i|A|u_i\rangle = \langle u_i|A^\dagger|u_i\rangle^*$$

logo como $A = A^\dagger$, fica:

$$a_i\langle u_i|u_i\rangle = a_i^*\langle u_i|u_i\rangle$$

isto implica que:

$$a_i = a_i^*$$

Que é o mesmo que dizer que os a_i são reais. O que é muito bom visto que os valores próprios dos operadores são os possíveis valores que se medem de uma grandeza associada a esse operador. Medem-se grandezas reais, já que os observáveis são operadores Hermíticos.

2. *Dois vectores próprios de um operador Hermítico, correspondentes a valores próprios diferentes são ortogonais*

Considerem-se dois kets próprios $|u_i\rangle$ e $|u_j\rangle$ de A , Hermítico:

$$\begin{aligned} A|u_i\rangle &= a_i|u_i\rangle \\ A|u_j\rangle &= a_j|u_j\rangle \end{aligned}$$

Uma vez que A é Hermítico, pode-se escrever:

$$\langle u_j|A = a_j\langle u_j|$$

O que faz com que:

$$\begin{aligned} \langle u_j|A|u_i\rangle &= a_i\langle u_j|u_i\rangle \\ \langle u_j|A|u_i\rangle &= a_j\langle u_j|u_i\rangle \end{aligned}$$

Subtraindo uma da outra, verifica-se que:

$$0 = (a_j - a_i) \langle u_j | u_i \rangle$$

Consequentemente, se $(a_j - a_i) \neq 0$, $|u_i\rangle$ e $|u_j\rangle$ são ortogonais.

1.2.2 Matrizes Unitárias

Diz-se das matrizes cuja inversa U^{-1} é igual à sua adjunta U^\dagger :

$$U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbb{1}$$

Considerem-se dois kets arbitrários $ket\psi_1$ e $ket\psi_2$ e as suas transformações $|\tilde{\psi}_1\rangle$ e $|\tilde{\psi}_2\rangle$ sob a acção de U :

$$\begin{aligned} U|\psi_1\rangle &= |\tilde{\psi}_1\rangle \\ U|\psi_2\rangle &= |\tilde{\psi}_2\rangle \end{aligned}$$

Calcule-se o produto escalar $\langle \tilde{\psi}_1 | \tilde{\psi}_2 \rangle$; obtém-se:

$$\langle \tilde{\psi}_1 | \tilde{\psi}_2 \rangle = \langle \tilde{\psi}_1 | U^\dagger U | \tilde{\psi}_2 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

A transformação unitária associada ao operador U conserva o produto escalar (e, consequentemente, a norma).

1. Se A é um operador *Hermítico*, então o operador $T = e^{iA}$ é *Unitário*, uma vez que:

$$T^\dagger = e^{-iA^\dagger} = e^{-iA}$$

E portanto:

$$\begin{aligned} T^\dagger T &= e^{-iA} e^{iA} = \mathbb{1} \\ T T^\dagger &= e^{iA} e^{-iA} = \mathbb{1} \end{aligned}$$

(obviamente, $-iA$ comuta com iA).

2. O produtos de dois operadores *unitários* é igualmente *unitário*. Se U e V são unitários tem-se:

$$\begin{aligned} (UV)^\dagger (UV) &= V^\dagger U^\dagger UV = V^\dagger V = \mathbb{1} \\ (VU)^\dagger (VU) &= U^\dagger V^\dagger VU = U^\dagger U = \mathbb{1} \end{aligned}$$

3. No espaço tridimensional ordinário dos vectores reais, já se está familiarizado com operadores que conservam a norma e o produto escalar: rotações, operações de simetria com respeito a um ponto, a um plano, etc.. Neste caso, onde o espaço é *real*, estes operadores dizem-se *ortogonais*. Operadores unitários constituem a *generalização* de operadores *ortogonais* a espaços *complexos* (com um número arbitrário de dimensões).

Operadores Unitários e Mudanças de Base (transformação de kets)

É mediante a aplicação de uma transformação unitária que se escrevem os vectores (kets) em bases diferentes. Se U representar uma mudança de base tem-se:

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\tilde{\psi}\rangle = U|\psi\rangle$$

$|\tilde{\psi}\rangle$ representará $|\psi\rangle$ na nova base.

Operadores Unitários e Mudanças de Base (transformação de operadores)

Um operador A é escrito numa base diferente (a mudança de base dos kets é representada pelo operador U) da seguinte forma:

$$A \longrightarrow \tilde{A} = UAU^\dagger$$

Vamos ver se se conserva a Hermiticidade:

$$\begin{aligned} A &= A^\dagger \\ \tilde{A}^\dagger &= (UAU^\dagger)^\dagger = UA^\dagger U^\dagger = UAU^\dagger \end{aligned}$$

Logo a Hermiticidade é conservada.

Operadores Unitários Infinitésimais

Seja $U(\epsilon)$ um operador unitário que depende de uma quantidade real ϵ infinitamente pequena; por hipótese $U(\epsilon) \longrightarrow \mathbb{1}$ quando $\epsilon \longrightarrow 0$. Expandindo $U(\epsilon)$ em série de potências em ϵ :

$$U(\epsilon) = \mathbb{1} + \epsilon G + \dots$$

Tem-se então:

$$U^\dagger(\epsilon) = \mathbb{1} + \epsilon G^\dagger + \dots$$

e:

$$U(\epsilon)U^\dagger(\epsilon) = \mathbb{1} + \epsilon(G + G^\dagger) + \dots$$

Uma vez que $U(\epsilon)$ é unitário, os termos de primeira ordem em ϵ são zero; logo tem-se:

$$G + G^\dagger = 0$$

Esta relação exprime o facto de G ser anti-Hermítico. É conveniente fazer-se:

$$F = iG$$

de forma a obter-se a equação:

$$F - F^\dagger = 0$$

que diz que F é Hermítico. Um operador unitário infinitesimal pode, portanto, ser escrito na forma:

$$U(\epsilon) = \mathbb{1} - i\epsilon F$$

onde F é um operador Hermítico.

1.2.3 Propriedades Gerais

1. Se dois observáveis A e B comutam, pode-se construir uma base ortogonal com vectores próprios comuns a A e B .

Se todos os valores próprios de A e B forem não-degenerados então os dois operadores têm os mesmos vectores próprios:

$$\begin{aligned} A|\psi\rangle &= \lambda|\psi\rangle; & [A, B] &= 0 \\ \Rightarrow A(B|\psi\rangle) &= BA|\psi\rangle = \lambda(B|\psi\rangle) \\ \Rightarrow B|\psi\rangle &\text{ é ket próprio de } A \text{ com valor próprio } \lambda \\ \Rightarrow &\text{ é proporcional a } |\psi\rangle \\ \therefore &\text{ é ket próprio de } B \end{aligned}$$

Isto significa que se pode, no caso dos valores próprios de A serem degenerados, distinguir vectores próprios de A que apresentam igual valor próprio. Para tal utilizam-se os valores próprios de B ¹.

No caso da equação de Schrödinger a 3 dimensões, com um potencial central tem-se:

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(R)$$

Onde:

$$P = \frac{\hbar}{i}\nabla \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} L_x = -\frac{\hbar}{i} \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ L_y = -\frac{\hbar}{i} \left(-\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) \end{cases}$$

O que faz com que:

$$\begin{aligned} P^2 &= P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \\ &= -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} L^2 \end{aligned}$$

Procuramos operadores que comutam:

$$- L^2 \text{ comuta com } R; \frac{\partial}{\partial r}; P^2; H$$

¹vide Cohen-Tannoudji, Quantum Mechanics - Volume I, pg. 139-144

(a) ψ (b) ψ'

Figura 1.1: Exemplo de uma translação a uma dimensão

- L_x, L_y e L_z não comutam
- L_z comuta com L^2, P^2 e H

Concluimos que existem três operadores que comutam entre si: L^2, L_z e H .

Neste caso, verifica-se que se pode, com estes três operadores, obter uma base para o espaço em análise.

1.3 Simetrias no Hamiltoniano

Temos uma simetria em Mecânica Quântica quando o Hamiltoniano é invariante para uma transformação unitária, ou seja:

$$\begin{aligned} H &\longrightarrow \tilde{H} = UHU^\dagger = H \\ &\Leftrightarrow UH = HU \\ &\Leftrightarrow [H, U] = 0 \end{aligned}$$

O Hamiltoniano (H), comuta com U .

Na mecânica clássica ter-se-ia:

$$\{H, U\} = 0$$

Vamos então estudar transformações que deixem invariante o Hamiltoniano.

1.3.1 Translações, Operador de Translação

Existência e definição do Operador de Translação

Num dado instante, o estado quântico de uma partícula é caracterizado, no espaço de estados $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, pelo ket $|\psi\rangle$ com o qual está associada a função de onda (na representação $\{|\mathbf{r}\rangle\}$) $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$. Realize-se uma translação \mathcal{T} neste sistema que associa ao ponto $\mathbf{r}_0(x_0, y_0, z_0)$ do espaço, ao ponto $\mathbf{r}'_0(x'_0, y'_0, z'_0)$ tal que:

$$\mathbf{r}'_0 = \mathcal{T} \mathbf{r}_0$$

Seja $|\psi'\rangle$ o vector de estado do sistema depois da translação, e $\psi'(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi' \rangle$, a função de onda correspondente. É natural assumir que o valor da função de onda $\psi(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r}_0 seja, depois da translação, o valor da função de onda $\psi'(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r}'_0 , dado por:

$$\psi'(\mathbf{r}'_0) = \psi(\mathbf{r}_0)$$

ou seja:

$$\psi'(\mathbf{r}'_0) = \psi(\mathcal{T}^{-1}\mathbf{r}'_0)$$

Uma vez que esta equação é válida para qualquer ponto \mathbf{r}'_0 do espaço, pode-se escrever:

$$\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathcal{T}^{-1}\mathbf{r}') \quad (1.1)$$

Por definição, o operador T no espaço de estado $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ associado à translação espacial \mathcal{T} em análise é o que actua no estado $|\psi\rangle$ antes da translação, para se obter o estado $|\psi'\rangle$ depois da translação \mathcal{T} :

$$|\psi'\rangle = \mathcal{T}|\psi\rangle$$

T é chamado de "operador de translação". A relação (1.1) caracteriza a sua acção na representação $\{|\mathbf{r}\rangle\}$:

$$\langle \mathbf{r} | T | \psi \rangle = \langle \mathcal{T}^{-1}\mathbf{r} | \psi \rangle \quad (1.2)$$

onde $|\mathcal{T}^{-1}\mathbf{r}\rangle$ é o ket de base desta representação, determinada pelas componentes do vector $\mathcal{T}^{-1}\mathbf{r}$

Propriedades dos Operadores T

T é um operador linear

Se:

$$|\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$$

O que leva a que:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | T | \psi \rangle &= \lambda_1 \langle \mathcal{T}^{-1}\mathbf{r} | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \mathcal{T}^{-1}\mathbf{r} | \psi_2 \rangle \\ &= \lambda_1 \langle \mathbf{r} | T | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \mathbf{r} | T | \psi_2 \rangle \end{aligned}$$

Uma vez que esta relação é verdadeira para qualquer ket da base $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, deduz-se que T é um operador linear:

$$T|\psi\rangle = T[\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle] = \lambda_1 T|\psi_1\rangle + \lambda_2 T|\psi_2\rangle$$

T é unitário

Na equação (1.2), o ket $|\psi\rangle$ pode ser arbitrário. A acção do operador T no bra $\langle \mathbf{r}|$ é, portanto, dada por:

$$\langle \mathbf{r}|T = \langle \mathcal{T}^{-1}\mathbf{r}|$$

Tomando o conjugado Hermítico da expressão acima, obtém-se:

$$T^\dagger|\mathbf{r}\rangle = |\mathcal{T}^{-1}\mathbf{r}\rangle$$

Sabe-se também que:

$$T|\mathbf{r}\rangle = |\mathcal{T}\mathbf{r}\rangle$$

Destas duas relações acima retira-se que:

$$TT^\dagger|\mathbf{r}\rangle = T|\mathcal{T}^{-1}\mathbf{r}\rangle = |\mathcal{T}\mathcal{T}^{-1}\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}\rangle$$

Donde se conclui que:

$$TT^\dagger = T^\dagger T = \mathbb{1}$$

O operador T é, portanto, unitário.

Expressão dos Operadores de Translação em termos de Observáveis de Momento Linear

Operadores de Translação Infinitésimas

Considere-se primeiro uma translação ao longo do eixo Ox , $\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(d\epsilon)$. So o aplicarmos a uma partícula cuja estado é descrito pela função de onda $\psi(\mathbf{r})$, sabe-se de (1.1) que a função de onda $\psi'(\mathbf{r})$ associada ao estado da partícula depois da translação satisfaz:

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi[\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}^{-1}(d\epsilon)\mathbf{r}] \quad (1.3)$$

Mas se (x, y, z) forem as componentes de \mathbf{r} , as de $\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}^{-1}(d\epsilon)\mathbf{r}$ podem ser facilmente calculadas:

$$\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}^{-1}(d\epsilon)\mathbf{r} = \mathcal{T}_{-\mathbf{e}_x}(d\epsilon)\mathbf{r} = (\mathbf{r} - d\epsilon\mathbf{e}_x) \quad \begin{cases} x - d\epsilon \\ y \\ z \end{cases}$$

A equação (1.3) pode, então, ser escrita na forma:

$$\psi'(x, y, z) = \psi(x - d\epsilon, y, z)$$

o que conduz, em primeira ordem em $d\epsilon$:

$$\psi'(x, y, z) = \psi(x, y, z) - d\epsilon \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, y, z)$$

Dentro dos parêntesis reconhece-se, a menos de um factor de $\frac{\hbar}{i}$, a expressão na representação $\{\mathbf{r}\}$ do operador P_x . Obtém-se então o resultado:

$$\psi'(x, y, z) = \langle \mathbf{r} | \psi' \rangle = \langle \mathbf{r} | \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\epsilon P_x \right) | \psi \rangle$$

Agora, por definição do operador $T_{\mathbf{e}_x}(d\epsilon)$ associado à translação $\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(d\epsilon)$:

$$|\psi'\rangle = T_{\mathbf{e}_x}(d\epsilon)|\psi\rangle$$

Logo, uma vez que o estado original $|\psi\rangle$ é arbitrário, encontra-se, finalmente, que:

$$T_{\mathbf{e}_x}(d\epsilon) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\epsilon P_x$$

O argumento precedente pode ser facilmente generalizado a uma translação infinitesimal na direcção de um vector unitário qualquer \mathbf{u} . Tem-se então, em geral:

$$T_{\mathbf{u}}(d\epsilon) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\epsilon \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}$$

Operadores de Translação Finitos

Agora, considere-se uma translação $\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon)$ de um comprimento arbitrário ϵ na direcção do eixo Ox . Sabe-se que:

$$\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon + d\epsilon) = \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon) \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(d\epsilon)$$

onde os operadores da direita comutam. Mas a expressão de $\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon)$ já foi determinada. Logo, tem-se:

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon + d\epsilon) &= \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon) \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\epsilon \mathbf{P}_x \right) \\ \Leftrightarrow \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon + d\epsilon) - \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon) &= -\frac{i}{\hbar} d\epsilon \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon) \mathbf{P}_x \end{aligned}$$

Dividindo por $d\epsilon$ dos dois lados e fazendo $\lim_{d\epsilon \rightarrow 0}$, obtém-se:

$$\lim_{d\epsilon \rightarrow 0} \frac{\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon + d\epsilon) - \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon)}{d\epsilon} = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon) \mathbf{P}_x$$

o que é, simplesmente:

$$\frac{d}{d\epsilon} \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon) \mathbf{P}_x$$

(a) ψ (b) ψ'

Figura 1.2: Exemplo de uma rotação a duas dimensões

o que não é mais que uma ODE; cuja solução é dada por (uma vez que \mathbf{P}_x não depende de ϵ):

$$\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(\epsilon) = e^{-\epsilon \frac{i}{\hbar} \mathbf{P}_x}$$

Tal como acima foi feito, pode-se generalizar o resultado obtido:

$$\mathcal{T}_{\mathbf{u}}(\epsilon) = e^{-\epsilon \frac{i}{\hbar} \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}}$$

A "constante de integração" é igual a 1, dado que se sabe que:

$$\mathcal{T}_{\mathbf{e}_x}(0) = 1$$

Diz-se, então, que o gerador é o operador \mathbf{P}

1.3.2 Rotações, Operador de Rotação

Existência e definição do Operador de Rotação

Num dado instante, o estado quântico de uma partícula é caracterizado, no espaço de estados $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$, pelo ket $|\psi\rangle$ com o qual está associada a função de onda (na representação $\{|\mathbf{r}\rangle\}$) $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$. Realize-se uma rotação \mathcal{R} neste sistema que associa ao ponto $\mathbf{r}_0(x_0, y_0, z_0)$ do espaço, ao ponto $\mathbf{r}'_0(x'_0, y'_0, z'_0)$ tal que:

$$\mathbf{r}'_0 = \mathcal{R} \mathbf{r}_0$$

Seja $|\psi'\rangle$ o vector de estado do sistema depois da rotação e $\psi'(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi' \rangle$, a função de onda correspondente. É natural assumir que o valor da função de onda $\psi(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r}_0 seja, depois da rotação, o valor da função de onda $\psi'(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r}'_0 , dado por:

$$\psi'(\mathbf{r}'_0) = \psi(\mathbf{r}_0)$$

ou seja:

$$\psi'(\mathbf{r}'_0) = \psi(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}'_0)$$

Uma vez que esta equação é válida para qualquer ponto \mathbf{r}'_0 do espaço, pode-se escrever:

$$\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}') \quad (1.4)$$

Por definição, o operador R no espaço de estado $\mathcal{E}_{\mathbf{r}}$ associado à rotação espacial \mathcal{R} em análise é o que actua no estado $|\psi\rangle$ antes da rotação, para se obter o estado $|\psi'\rangle$ depois da rotação \mathcal{R} :

$$|\psi'\rangle = \mathcal{R}|\psi\rangle$$

R é chamado de "operador de rotação". A relação (1.4) caracteriza a sua acção na representação $\{|\mathbf{r}\rangle\}$:

$$\langle \mathbf{r} | R | \psi \rangle = \langle \mathcal{R}^{-1} \mathbf{r} | \psi \rangle \quad (1.5)$$

onde $|\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}\rangle$ é o ket de base desta representação, determinada pelas componentes do vector $\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}$

Propriedades dos Operadores R

R é um operador linear

Se:

$$|\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$$

O que leva a que:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | R | \psi \rangle &= \lambda_1 \langle \mathcal{R}^{-1} \mathbf{r} | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \mathcal{R}^{-1} \mathbf{r} | \psi_2 \rangle \\ &= \lambda_1 \langle \mathbf{r} | R | \psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \mathbf{r} | R | \psi_2 \rangle \end{aligned}$$

Uma vez que esta relação é verdadeira para qualquer ket da base $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, deduz-se que R é um operador linear:

$$R|\psi\rangle = R[\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle] = \lambda_1 R|\psi_1\rangle + \lambda_2 R|\psi_2\rangle$$

R é unitário

Na equação (1.5), o ket $|\psi\rangle$ pode ser arbitrário. A acção do operador R no bra $\langle \mathbf{r} |$ é, portanto, dada por:

$$\langle \mathbf{r} | R = \langle \mathcal{R}^{-1} \mathbf{r} |$$

Tomando o conjugado Hermítico da expressão acima, obtém-se:

$$R^\dagger |\mathbf{r}\rangle = |\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}\rangle$$

Sabe-se também que:

$$R|\mathbf{r}\rangle = |\mathcal{R}\mathbf{r}\rangle$$

Destas duas relações acima retira-se que:

$$RR^\dagger |\mathbf{r}\rangle = R|\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}\rangle = |\mathcal{R}\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}\rangle$$

Donde se conclui que:

$$RR^\dagger = R^\dagger R = \mathbb{1}$$

O operador R é, portanto, unitário.

Expressão dos Operadores de rotação em termos de Observáveis de Momento Angular

Operadores de Rotação Infinitésimas

Considere-se primeiro uma rotação em torno do eixo Oz , $\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(d\epsilon)$. Se o aplicarmos a uma partícula cuja estado é descrito pela função de onda $\psi(\mathbf{r})$, sabe-se de (1.4) que a função de onda $\psi'(\mathbf{r})$ associada ao estado da partícula depois da translação satisfaz:

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi[\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}^{-1}(d\epsilon)\mathbf{r}] \quad (1.6)$$

Mas se (x, y, z) forem as componentes de \mathbf{r} , as de $\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}^{-1}(d\epsilon)\mathbf{r}$ podem ser facilmente calculadas:

$$\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}^{-1}(d\epsilon)\mathbf{r} = \mathcal{R}_{-\mathbf{e}_z}(d\epsilon)\mathbf{r} = (\mathbf{r} - d\epsilon\mathbf{e}_z \times \mathbf{r}) \quad \begin{cases} x + yd\epsilon \\ y - xd\epsilon \\ z \end{cases}$$

A equação (1.6) pode, então, ser escrita na forma:

$$\psi'(x, y, z) = \psi(x + yd\epsilon, y - xd\epsilon, z)$$

o que conduz, em primeira ordem em $d\epsilon$:

$$\psi'(x, y, z) = \psi(x, y, z) - d\epsilon \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, y, z)$$

Dentro dos parêntesis reconhece-se, a menos de um factor de $\frac{\hbar}{i}$, a expressão na representação $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ do operador $L_z = XP_y - YP_x$. Obtém-se então o resultado:

$$\psi'(x, y, z) = \langle \mathbf{r} | \psi' \rangle == \langle \mathbf{r} | \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\epsilon L_z \right) | \psi \rangle$$

Agora, por definição do operador $R_{\mathbf{e}_z}(d\epsilon)$ associado à rotação $\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(d\epsilon)$:

$$|\psi'\rangle = R_{\mathbf{e}_z}(d\epsilon)|\psi\rangle$$

Logo, uma vez que o estado original $|\psi\rangle$ é arbitrário, encontra-se, finalmente, que:

$$R_{\mathbf{e}_z}(d\epsilon) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\epsilon L_z$$

O argumento precedente pode ser facilmente generalizado a uma rotação infinitesimal em torno de um vector unitário qualquer \mathbf{u} . Tem-se então, em geral:

$$R_{\mathbf{u}}(d\epsilon) = 1 - \frac{i}{\hbar} d\epsilon \mathbf{L} \cdot \mathbf{u}$$

Operadores de Rotação Finitos

Agora, considere-se uma rotação $\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon)$ de um ângulo arbitrário ϵ em torno do eixo Oz . Sabe-se que:

$$\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon + d\epsilon) = \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon) \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(d\epsilon)$$

onde os operadores da direita comutam. Mas a expressão de $\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon)$ já foi determinada. Logo, tem-se:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon + d\epsilon) &= \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon) \left(1 - \frac{i}{\hbar} d\epsilon \mathbf{L}_z \right) \\ \Leftrightarrow \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon + d\epsilon) - \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon) &= -\frac{i}{\hbar} d\epsilon \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon) \mathbf{L}_z \end{aligned}$$

Dividindo por $d\epsilon$ dos dois lados e fazendo $\lim_{d\epsilon \rightarrow 0}$, obtém-se:

$$\lim_{d\epsilon \rightarrow 0} \frac{\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon + d\epsilon) - \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon)}{d\epsilon} = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon) \mathbf{L}_z$$

o que é, simplesmente:

$$\frac{d}{d\epsilon} \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon) = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon) \mathbf{L}_z$$

o que não é mais que uma ODE; cuja solução é dada por (uma vez que \mathbf{L}_z não depende de ϵ):

$$\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(\epsilon) = e^{-\epsilon \frac{i}{\hbar} \mathbf{L}_z}$$

Tal como acima foi feito, pode-se generalizar o resultado obtido:

$$\mathcal{R}_{\mathbf{u}}(\epsilon) = e^{-\epsilon \frac{i}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{u}}$$

A "constante de integração" é igual a 1, dado que se sabe que:

$$\mathcal{R}_{\mathbf{e}_z}(0) = 1$$

Diz-se, então, que o gerador é o operador \mathbf{L}

1.3.3 Introdução à Teoria de Grupos

É importante, agora, fazer-se uma pequena introdução à teoria de grupos para se poder continuar o estudo das simetrias e leis de conservação na Mecânica Quântica.

Cada uma das operações de simetria de que se falará, como se verá adiante, forma um *grupo*. A *Teoria de Grupos* é a ferramenta matemática para tratar *invariantes* e *simetrias*. Tráz unificação e formalização de princípios tais como reflexões espaciais, ou paridade, momento angular e geometria que são vastamente utilizados em Física. Os grupos contínuos ou de *Lie*, contrapõem-se aos discretos.

Definição de Grupo

Um grupo G pode ser definido como um conjunto de objectos ou operações, chamados de elementos de G , que podem ser combinados ou "multiplicados" de maneira a formarem um *produto* bem definido em G , que satisfaça as seguintes quatro condições:

1. Se a e b são quaisquer dois elementos de G , então o produto ab é também um elemento de G ; ou $(a, b) \rightarrow ab$ mapeia $G \times G$ para G .
2. Esta multiplicação é associativa, $(ab)c = a(bc)$.
3. Existe o elemento *unidade* I em G tal que $Ia = aI = a$ para todo o elemento a em G .
4. Tem de existir um inverso ou recíproco de cada elemento a de G , designado de a^{-1} tal que $aa^{-1} = a^{-1}a = I$.

Como um exemplo de um grupo é o conjunto das rotações das coordenadas no sentido inverso dos ponteiros dos relógios:

$$R(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \sin(\varphi) \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix}$$

O produto de duas rotações $R(\varphi_1)R(\varphi_2)$ é definido por rodar-se primeiro um ângulo de φ_2 e depois φ_1 . Isto corresponde ao produto de duas matrizes ortogonais:

$$\begin{pmatrix} \cos(\varphi_1) & \sin(\varphi_1) \\ -\sin(\varphi_1) & \cos(\varphi_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\varphi_2) & \sin(\varphi_2) \\ -\sin(\varphi_2) & \cos(\varphi_2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\varphi_1 + \varphi_2) & \sin(\varphi_1 + \varphi_2) \\ -\sin(\varphi_1 + \varphi_2) & \cos(\varphi_1 + \varphi_2) \end{pmatrix}$$

usando as regras de adição trigonométricas. O produto é claramente uma rotação representada por uma matriz ortogonal com o ângulo $\varphi_1 + \varphi_2$. O *produto do grupo* é o produto matricial associativo. É *comutativo* ou *Abeliano*, porque a ordem na qual estas rotações são efectuadas não interessa. A inversa da rotação de ângulo φ é uma com ângulo $-\varphi$. A unidade corresponde ao ângulo $\varphi = 0$. A unidade e a rotação com $\varphi = \pi$ formam um subgrupo finito. Um subgrupo G' de um grupo G consiste de elementos de G tais que o produto de quaisquer dos seus elementos esteja outra vez no subgrupo G' , ou seja, G' é fechado sob a multiplicação de G . Se $gg'g^{-1}$ for um elemento de G' , para todo o g de G e g' de G' , então G' é chamado de *subgrupo invariante* de G . As matrizes ortogonais $n \times n$ formam o grupo $\mathbf{O}(n)$, $\mathbf{SO}(n)$ se os seus determinantes forem $+1$ (S significa *special*). Se $\tilde{\mathbf{O}}_i = \mathbf{O}_i^{-1}$ para $i = 1, 2$, então o produto:

$$\widetilde{\mathbf{O}_1 \mathbf{O}_2} = \tilde{\mathbf{O}}_2 \tilde{\mathbf{O}}_1 = \mathbf{O}_2^{-1} \mathbf{O}_1^{-1} = (\mathbf{O}_1 \mathbf{O}_2)$$

é também uma matriz ortogonal em $\mathbf{SO}(n)$. A inversa é a transposta. A unidade do grupo é 1_n . Uma matriz real ortogonal $n \times n$ tem $n(n-1)/2$ parâmetros independentes ². Para $n = 2$, existe apenas um parâmetro: um ângulo, tal como se viu na matriz de rotação.

Da mesma forma, as matrizes unitárias $n \times n$ formam o grupo $U(n)$ e $SU(n)$, se os seus determinantes forem $+1$. Se $\mathbf{U}_i^\dagger = \mathbf{U}_i^{-1}$, então:

$$(\mathbf{U}_1 \mathbf{U}_2) = \mathbf{U}_2^\dagger \mathbf{U}_1^{dagger} = \mathbf{U}_2^{-1} \mathbf{U}_1^{-1} = (\mathbf{U}_1 \mathbf{U}_2)$$

de forma que o produto seja unitário e um elemento de $SU(n)$.

Representação Matricial - Redutível e Irredutível

Pode ser demonstrado (não o será aqui) que os elementos de qualquer grupo finito, ou de qualquer grupo contínuo, podem ser representados por matrizes.

Para ilustrar como as representações matriciais surgem de uma simetria, considere-se a equação de Schrödinger estacionária (ou outra qualquer equação aos valores próprios):

$$H\psi = E\psi \tag{1.7}$$

Assuma-se que a equação acima se mantém invariante sob acção de um grupo G de transformações \mathbf{R} ³ em G (rotação de coordenadas, por exemplo, para um potencial central $V(r)$ no Hamiltoniano H), ou seja:

$$H_{\mathbf{R}} = \mathbf{R}H\mathbf{R}^{-1} = H \tag{1.8}$$

²verifique-se para o caso $n = 2$ multiplicando uma matriz ortogonal pela sua inversa (transposta) e para o caso $n = 3$. Para $n = 2$ existirão 3 constrangimentos ($a_{11}^2 + a_{12}^2 = 1$; $a_{21}^2 + a_{22}^2 = 1$; $a_{11}a_{21} + a_{12}a_{22} = 0$) que limitam os quatro parâmetros livres; logo resulta um parâmetro livre. Para $n = 3$ existirão 6 constrangimentos o que faz com que resultem apenas 3 parâmetros livres.

³ \mathbf{R} representa um elemento de G

Agora tome-se uma solução de ψ da equação (1.7) e façamos-lhe uma rotação: $\psi \rightarrow \mathbf{R}\psi$. Então $\mathbf{R}\psi$ tem a *mesma energia* E porque, multiplicando a equação (1.8) por \mathbf{R} e usando (1.7), obtém-se:

$$\mathbf{R}H\psi = \mathbf{R}E\psi$$

Como E comuta com \mathbf{R} (E é um escalar), pode-se escrever:

$$\mathbf{R}H\psi = E(\mathbf{R}\psi)$$

A equação (1.7) diz-nos que:

$$H\mathbf{R} - \mathbf{R}H = [H, \mathbf{R}] = 0$$

o que nos permite escrever:

$$H(\mathbf{R}\psi) = E(\mathbf{R}\psi)$$

Por outras palavras, todas as soluções rodadas $\mathbf{R}\psi$ são *degeneradas* em energia, ou formam o que os físicos chamam de *multiplete*. Assumamos que o espaço vectorial V_ψ das soluções transformadas por \mathbf{R} tem uma dimensão finita n . Sejam $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ os elementos de uma base. Como $\mathbf{R}\psi_i$ é um membro do multiplete, podemos expandi-lo em termos da base:

$$\mathbf{R}\psi_i = \sum_j r_{ij} \psi_j$$

Logo, com cada elemento \mathbf{R} em G pode-se associar uma matriz r_{ij} , e este mapa $\mathbf{R} \rightarrow (r_{ij})$ é chamado de representação de G . Se se puder pegar em qualquer elemento de V_ψ e, através de uma rotação com todos os elementos \mathbf{R} de G , se obtiver todos os outros elementos de V_ψ , então a representação diz-se *irreductível*. Se todos os elementos de V_ψ não forem atingidos, então V_ψ divide-se numa soma directa de dois ou mais espaços vectoriais $V_\psi = V_1 \oplus V_2 \oplus \dots$, que não são mapeados para eles próprios rodando os seus elementos. Neste caso a representação é chamada de *reductível*. Pode-se então encontrar uma base em V_ψ (ou seja, existe uma matriz unitária \mathbf{U}) tal que:

$$\mathbf{U}(r_{ij})\mathbf{U}^\dagger = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_1 & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{0} & \mathbf{r}_2 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

para *toda* o \mathbf{R} de G e *todas* as matizes (r_{ij}) . Aqui, $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$, são matrizes de dimensão inferior a (r_{ij}) , que estão alinhadas ao longo da diagonal. Pode-se dizer que a representação \mathcal{R} foi decomposta em $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots$, ao mesmo tempo que $V_\psi = V_1 \oplus V_2 \oplus \dots$.

As representações irreductíveis desempenham um papel na teoria de grupos que é grosseiramente análogo ao dos vectores unitários da análise vectorial. São as representações mais simples —todas as outras podem ser construídas delas. Estão estritamente ligadas com os *coeficientes de Clebsh-Gordan*, e os *quadros de Young*.

Geradores de Grupos Contínuos

Uma característica dos grupos contínuos, chamados de grupos de Lie, é que os parâmetros de um elemento que é o produto de outros dois, são uma função analítica dos parâmetros dos factores. Ou seja:

$$g(\alpha, \beta) = g_1(\alpha_1, \beta_1)g_2(\alpha_2, \beta_2)$$

Para ser grupo de Lie:

$$\begin{aligned}\alpha &= f(\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2) \\ \beta &= h(\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2)\end{aligned}$$

f e g funções analíticas.

A natureza analítica das funções desenvolver o conceito de gerador e reduzir o estudo de todo o grupo ao estudo dos elementos do grupo numa vizinhança do elemento identidade. Considere-se o grupo $SO(2)$, como exemplo. As matrizes de rotação 2×2 , podem ser escritas na forma exponencial, usando a identidade de Euler ⁴, da seguinte forma:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \sin(\varphi) \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) \end{pmatrix} = 1_2 \cos \varphi + i\sigma_2 \sin \varphi = e^{i\sigma_2\varphi}$$

Da forma exponencial é óbvio que a multiplicação destas matrizes é equivalente à adição dos argumentos. É claro que as rotações perto de 1 têm um ângulo pequeno $\varphi \approx 0$.

Isto sugere que se olhe para uma representação exponencial:

$$\mathbf{R} = e^{i\epsilon\mathbf{S}}, \quad \epsilon \rightarrow 0$$

para os elementos do grupo \mathbf{R} em G , perto da unidade. As transformações Infinitésimais \mathbf{S} são chamadas de geradores de G . Formam um espaço linear cuja dimensão é a *ordem* de G , porque a multiplicação de elementos de \mathbf{R} do grupo traduz-se na adição de geradores \mathbf{S} . Se \mathbf{R} não alterar o elemento de volume ⁵, ou seja, $\det(\mathbf{R}) = 1$, verifica-se que ⁶:

$$\det(\mathbf{R}) = e^{i\epsilon\text{tr}(\mathbf{S})}$$

o que implica que:

$$\text{tr}(\mathbf{S}) = 0$$

ou seja, os *geradores têm traço nulo*.

Este é o caso dos grupos de rotação $SO(n)$ e dos grupos unitários $SU(n)$.

⁴demonstrada num dos exercícios da ficha 3

⁵ou seja, não esticar nem encolher os vectores, só os rodar ou fazer operações que deixem invariante o produto interno

⁶relembre-se a expressão: $\det(e^{\mathbf{A}}) = e^{\text{tr}(\mathbf{A})}$