

# Mecânica Quântica

António Amorim

Departamento de Física da FCUL

Setembro de 2023

## Material de apresentação do funcionamento da UC de Mecânica Quântica

As aulas teóricas incidem fundamentalmente sobre a análise crítica do livro "Quantum Mechanics for Engineers" de Leon van Dommelen disponível em "open access". As aulas teórico-práticas incluem a resolução de exercícios e o esclarecimento de dúvidas resultantes dos testes.

- 1 Apresentação e Introdução
  - Programa
  - Sumários para Mecânica Quântica
  - Bibliografia
  - Avaliação
  - Escolhas
  - Porquê Mecânica Quântica
  - Qual o sentido do esforço?
- 2 Complementos de matéria
- 3 Evolução no tempo
- 4 Formulário

- 1 Ferramentas matemáticas da MQ

- 1 Ferramentas matemáticas da MQ
- 2 Conceitos de base da Mecânica Quântica e Consequências

- 1 Ferramentas matemáticas da MQ
- 2 Conceitos de base da Mecânica Quântica e Consequências
- 3 Sistemas de uma partícula
  - 1 oscilador harmónico
  - 2 momento angular
  - 3 o átomo de hidrogénio

- 1 Ferramentas matemáticas da MQ
- 2 Conceitos de base da Mecânica Quântica e Consequências
- 3 Sistemas de uma partícula
  - 1 oscilador harmónico
  - 2 momento angular
  - 3 o átomo de hidrogénio
- 4 Introdução à teoria de Colisões

- 1 Ferramentas matemáticas da MQ
- 2 Conceitos de base da Mecânica Quântica e Consequências
- 3 Sistemas de uma partícula
  - 1 oscilador harmónico
  - 2 momento angular
  - 3 o átomo de hidrogénio
- 4 Introdução à teoria de Colisões
- 5 Função de onda do deutério e forças nucleares.

- 1 Ferramentas matemáticas da MQ
- 2 Conceitos de base da Mecânica Quântica e Consequências
- 3 Sistemas de uma partícula
  - 1 oscilador harmónico
  - 2 momento angular
  - 3 o átomo de hidrogénio
- 4 Introdução à teoria de Colisões
- 5 Função de onda do deutério e forças nucleares.
- 6 Sistemas de várias partículas
  - 1 Estados de várias partículas com spin
  - 2 Partículas idênticas

- 1 Ferramentas matemáticas da MQ
- 2 Conceitos de base da Mecânica Quântica e Consequências
- 3 Sistemas de uma partícula
  - 1 oscilador harmónico
  - 2 momento angular
  - 3 o átomo de hidrogénio
- 4 Introdução à teoria de Colisões
- 5 Função de onda do deutério e forças nucleares.
- 6 Sistemas de várias partículas
  - 1 Estados de várias partículas com spin
  - 2 Partículas idênticas
- 7 Evolução temporal
  - 1 A equação de Schrödinger
  - 2 Leis de conservação e simetrias

- 1 Ferramentas matemáticas da MQ
- 2 Conceitos de base da Mecânica Quântica e Consequências
- 3 Sistemas de uma partícula
  - 1 oscilador harmónico
  - 2 momento angular
  - 3 o átomo de hidrogénio
- 4 Introdução à teoria de Colisões
- 5 Função de onda do deutério e forças nucleares.
- 6 Sistemas de várias partículas
  - 1 Estados de várias partículas com spin
  - 2 Partículas idênticas
- 7 Evolução temporal
  - 1 A equação de Schrödinger
  - 2 Leis de conservação e simetrias
- 8 Conceitos de Computação Quântica

- 1 Apresentação e Introdução
  - Programa
  - Sumários para Mecânica Quântica
  - Bibliografia
  - Avaliação
  - Escolhas
  - Porquê Mecânica Quântica
  - Qual o sentido do esforço?
- 2 Complementos de matéria
- 3 Evolução no tempo
- 4 Formulário

- Aula 1- Segunda 18 Setembro
  - Apresentação/modo de funcionamento/avaliação.
  - O sentido de aprender Mecânica Quântica
- Aula 2- Terça 19 Setembro - Part II, pág 31
  - 2 Ferramentas matemáticas da MQ
  - 2.1. Números complexos
  - 2.2. Funções e vetores
  - 2.3. O produto interno de funções
- Aula 3 - Quarta, dia 20 de Setembro pág 40
  - 2.4. Operadores
  - 2.5. Problema de valores próprios
  - 2.6. Operadores hermíticos
  - 2.7. Notação de Dirac e produto tensorial

- Aula 4 - Segunda 25 de Setembro pág 47
  - 3.Bases da Mecânica Quântica e consequências
  - 3.1. Um novo conceito da natureza
  - 3.2. O princípio da incerteza de Heisenberg
  - 3.3. Operadores em Mecânica Quântica
- Aula 5 Terça 26 de Setembro pág. 56
  - 3.4. Interpretação estatística
  - 3.5. Partícula confinada num poço (1D)
    - 3.5.1 - O sistema físico
    - 3.5.2 - Notação matemática
    - 3.5.3 - O Hamiltoniano
    - 3.5.4 - O problema de valores próprios do Hamiltoniano
- Aula 6 Quarta 27 de Setembro pág. 63
  - 3.5.5 - Todas as soluções de vetores próprios
  - 3.5.6 - Discussão dos valores próprios da energia
  - 3.5.7 - Discussão dos vetores próprios

- Aula 7 Segunda 2 de Outubro pág. 70
  - Partícula confinada num poço (3D)
  - 3.5.8 - A solução tridimensional
  - 3.5.9 - O confinamento quântico
- - Aula 8 Terça dia 3 de Outubro pág. 77
  - 4. Sistemas de uma partícula
  - 4.1 O oscilador harmónico
  - 4.1.1 O Hamiltoniano
  - 4.1.2 Solução utilizando variáveis separadas
  - 4.1.3 Discussão dos valores próprios
- Aula 9 Quarta dia 4 de Outubro pág. 85
  - 4.1.4 Discussão de funções próprias
  - 4.1.5 Degenerescência
  - 4.1.6 Para além dos valores próprios

- Aula 10 Segunda dia 9 de Outubro pág. 92
  - 4.2 Momento angular
    - 4.2.1 Definição
    - 4.2.2 Momento angular em qualquer direção
    - 4.2.3 Quadrado do momento angular
    - 4.2.4 Incerteza e momento angular -
- Aula 11 Terça dia 10 de Outubro pág. 100
  - 4.3 O Átomo de hidrogénio
    - 4.3.1 O Hamiltoniano
    - 4.3.2 Solução utilizando separação de variáveis
- Aula 12 Quarta dia 11 de Outubro pág. 106
  - 4.3.3 Discussão dos valores próprios
  - 4.3.4 Discussão de funções próprias

- Aula 13 Segunda dia 16 de Outubro
  - A.30 Colisões a 3 dimensões
  - A.30.1 Ondas parciais
  - A.30.2 Amplitudes
- Aula 14 Terça dia 17 de Outubro
  - A.30.3 A aproximação de Börn
  - A.31 A série de Börn
- Aula 15 Quarta dia 18 de Outubro
  - A.40 A função de onda nuclear do deuterão
  - A.41 O modelo do deuterão
  - A.42 Forças nucleares
  - A.42.1 O potencial de Youkawa

# Sumários (23 a 25 de Outubro)

- 2Aula 16 Segunda dia 23 de Outubro pág. 114
  - 4.4 Valor médio e desvio padrão
    - 4.4.1 Estatística de um dado
    - 4.4.2 Estatística de operadores quânticos
    - 4.4.3 Expressões simplificadas
    - 4.4.4 Exemplos
- Aula 17 Terça dia 24 de Outubro pág. 122
  - 4.5 Comutador de operadores
    - 4.5.1 Operação de comutação
    - 4.5.2 Operadores que não comutam
    - 4.5.3 Relações de incerteza de Heisenberg
    - 4.5.4 Fórmulas envolvendo comutadores
- Aula 18 Segunda dia 25 de Outubro pág. 129
  - 4.6 O ião de hidrogénio molecular
    - 4.6.1 O Hamiltoniano
    - 4.6.2 Energia quando dissociado; 4.6.3 - quando agregado
    - 4.6.4 Estados de partilha do eletrão; 4.6.5 Comparação das energias
    - 4.6.6 Aproximação variacional para o estado fundamental

- Aula de Revisão/ Preparação do Exame, Segunda dia 30 de Outubro
- **Teste 1. Segunda dia 30 de Outubro**
  - **17:00 às 20:00 Sala 3.2.14**
- Aula 19 Terça dia 31 de Outubro pág. 137
  - 5. Sistemas de várias partículas
  - 5.1 Função de onda para múltiplas partículas
  - 5.2 Molécula de hidrogénio
    - 5.2.1 O Hamiltoniano
    - 5.2.2 Primeira aproximação ao estado fundamental
    - 5.2.3 A densidade de probabilidade
    - 5.2.4 Estados com partilha de eletrões
- Feriado, Quarta, dia 1 de Novembro

- Aula 20 Segunda dia 6 de Novembro pág147
  - 5.2.5 Aproximação variacional para o estado fundamental
  - 5.2.6 Comparação com o estado exato
  - 5.3 Sistemas com dois estados
- Aula 21 Terça dia 7 de Novembro pág. 155
  - 5.4 Spin
  - 5.5 Estados de várias partículas com spin
    - 5.5.1 Função de onda para uma partícula com spin
    - 5.5.2 Produto interno incluindo o spin
    - 5.5.3 Comutadores incluindo o spin
    - 5.5.4 Função de onda de várias partículas com spin
- Aula 22 Quarta dia 8 de Novembro pág 163
  - 5.5.5 Exemplo da molécula de hidrogénio
  - 5.5.6 Estados de singuleto e tripleto
  - 5.6 Partículas idênticas

- Aula 23 Segunda dia 13 de Novembro pág.168 até 177
  - 5.7 Formas de simetria da função de onda
  - 5.8 Formulação matricial
- Aula 24 Terça dia 14 de Novembro pág. 314
  - 7 Evolução temporal
  - 7.1 A equação de Schrödinger
    - 7.1.1 A equação
    - 7.1.2 Solução da equação
- Aula 25 Quarta dia 15 de Novembro pág. 319
  - 7.1.3 Conservação da energia
  - 7.1.4 Estados estacionários
  - 7.1.5 Aproximação adiabática
  - 7.2 Variação dos valores de expectativa
    - 7.2.1 Movimento newtoniano
    - 7.2.2 A relação de incerteza energia-tempo

- Aula de Revisão/ Preparação do Exame, Segunda dia 20 de Novembro
- **Teste 2. Segunda dia 20 de Novembro**
  - **17:00 às 20:00 Sala 3.2.14**
- Aula 26 Terça dia 21 de Novembro pág. 327
  - 7.3 Leis de conservação e simetrias
  - 7.4 Leis de conservação na emissão
    - 7.4.1 Conservação de energia até pág. 335
- Aula 27 Quarta dia 22 de Novembro pág. 381
  - 7.9 Posição e momento Linear; Distribuições: Delta de Dirac
  - 7.10 Trens de onda

- Aula 28: Quarta dia 27 de Novembro (Learning Quantum Computing a Field Guide)
  - Quantum computing
  - O qubit
  - Interferência quântica
- Aula 29 Terça dia 28 de Novembro
  - Operadores de fase e interferência
  - Estados de um único qubit
  - Estados de dois qubit
  - Entanglement
- Aula 30 Quarta dia 29 de Novembro
  - Algoritmos e cálculo das fases

- Aula 31 Segunda dia 4 de Dezembro
  - A38. Teoria de Perturbações (pág. 1126)
  - A38.1 Elementos de Teoria das Perturbações
- Aula 32 Terça dia 28 de Novembro
  - A38.2 Exemplo da energia de ionização do Hélio (pág. 1128)
- Aula 33 Quarta dia 29 de Novembro
  - A.38.3 Teoria de perturbações para estados degenerados (pág 1131)

- Aula de Revisão/ Preparação do Exame, Segunda dia 11 de Dezembro
- **Teste 3. Segunda dia 11 de Dezembro**
  - **Física 17:00 às 20:00 Sala 3.2.14**
- Aula 31 Terça dia 12 de Dezembro
  - Resolução do teste 3 (Parte 1)
- Aula 32 Quarta dia 13 de Dezembro
  - Resolução do teste 3 (Parte 2)

- 1 Apresentação e Introdução
  - Programa
  - Sumários para Mecânica Quântica
  - **Bibliografia**
  - Avaliação
  - Escolhas
  - Porquê Mecânica Quântica
  - Qual o sentido do esforço?
- 2 Complementos de matéria
- 3 Evolução no tempo
- 4 Formulário

- 1 Quantum Mechanics for Engineers, Leon van Dommelen 08/26/18 Version 5.63 alpha  
<https://web1.eng.famu.fsu.edu/~dommelen/quantum/index.html>
  - 2 Learning Quantum Computing a Field Guide, IBM, 2022.  
<https://quantum-computing.ibm.com/composer/docs/ixq/guide/>
  - 3 Mathematical Handbook of fórmulas and Tables, Murray R. Spiegel, Seymour Lipschutz and John Liu, Fifth Edition 2018.
- 
- 4 "Mecânica Quântica", Filipe Duarte Santos, António Amorim e João Batista, Editado por Fundação Calouste Gulbenkian, 2008, ISBN 978-972-31-1227-6
  - 5 Lectures on Quantum Mechanics, Steven Weinbeg, Cambridge University Press, 2013
  - 6 Advanced Engineering Mathematics, Dennis G. Zill, Michael R. Cullen, Jones and Bartlet Publishers, Fifth Edition, 2014
  - 7 The Principles of Quantum Mechanics by P.A.M. Dirac, Oxford University Press, 1958, Fourth Edition

- 1 Apresentação e Introdução
  - Programa
  - Sumários para Mecânica Quântica
  - Bibliografia
  - **Avaliação**
  - Escolhas
  - Porquê Mecânica Quântica
  - Qual o sentido do esforço?
- 2 Complementos de matéria
- 3 Evolução no tempo
- 4 Formulário

**Mecânica Quântica:** A classificação final será o máximo obtido em cada um dos seguintes métodos de avaliação:

- 1 Média dos testes parciais (média  $\geq 9.5$ ) a realizar nas segunda-feiras :
  - 1 Teste 1 dia 30 de Outubro das 17:00 - 20:00;
  - 2 Teste 2: dia 20 de Novembro 17:00 - 20:00;
  - 3 Teste 3 dia 11 de Dezembro 17:00 - 20:00.

**Mecânica Quântica:** A classificação final será o máximo obtido em cada um dos seguintes métodos de avaliação:

- 1 Média dos testes parciais (média  $\geq 9.5$ ) a realizar nas segunda-feiras :
  - 1 Teste 1 dia 30 de Outubro das 17:00 - 20:00;
  - 2 Teste 2: dia 20 de Novembro 17:00 - 20:00;
  - 3 Teste 3 dia 11 de Dezembro 17:00 - 20:00.
- 2 Classificação de cada exame final ( $\geq 9.5$ ).

**Mecânica Quântica:** A classificação final será o máximo obtido em cada um dos seguintes métodos de avaliação:

- 1 Média dos testes parciais (média  $\geq 9.5$ ) a realizar nas segunda-feiras :
  - 1 Teste 1 dia 30 de Outubro das 17:00 - 20:00;
  - 2 Teste 2: dia 20 de Novembro 17:00 - 20:00;
  - 3 Teste 3 dia 11 de Dezembro 17:00 - 20:00.
- 2 Classificação de cada exame final ( $\geq 9.5$ ).

- 1 Apresentação e Introdução
  - Programa
  - Sumários para Mecânica Quântica
  - Bibliografia
  - Avaliação
  - **Escolhas**
  - Porquê Mecânica Quântica
  - Qual o sentido do esforço?
- 2 Complementos de matéria
- 3 Evolução no tempo
- 4 Formulário

- Uma abordagem inclusiva
  - compatível com a inflação educativa
- Insistir na interpretação física com exemplos simples
- Evitar conceitos formais de espaços de Hilbert
- Evitar conceitos do Formalismo de Dirac

- 1 Apresentação e Introdução
  - Programa
  - Sumários para Mecânica Quântica
  - Bibliografia
  - Avaliação
  - Escolhas
  - **Porquê Mecânica Quântica**
  - Qual o sentido do esforço?
- 2 Complementos de matéria
- 3 Evolução no tempo
- 4 Formulário

# Porquê estudar mecânica quântica?

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica.

# Porquê estudar mecânica quântica?

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica.(corporativa)

# Porquê estudar mecânica quântica?

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica.(corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria.

# Porquê estudar mecânica quântica?

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica.(corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica.(corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)
- As aplicações modernas (ex: materiais) imaginar o futuro.

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica. (corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)
- As aplicações modernas (ex: materiais) imaginar o futuro. (empreendedora)

# Porquê estudar mecânica quântica?

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica.(corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)
- As aplicações modernas (ex: materiais) imaginar o futuro. (empreendedora)
- Prazer em resolver problemas.

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica. (corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)
- As aplicações modernas (ex: materiais) imaginar o futuro. (empreendedora)
- Prazer em resolver problemas. (teoria de jogos)

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica. (corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)
- As aplicações modernas (ex: materiais) imaginar o futuro. (empreendedora)
- Prazer em resolver problemas. (teoria de jogos)
- Explica o comportamento da natureza.

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica. (corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)
- As aplicações modernas (ex: materiais) imaginar o futuro. (empreendedora)
- Prazer em resolver problemas. (teoria de jogos)
- Explica o comportamento da natureza. (filosófica)

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica. (corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)
- As aplicações modernas (ex: materiais) imaginar o futuro. (empreendedora)
- Prazer em resolver problemas. (teoria de jogos)
- Explica o comportamento da natureza. (filosófica)
- Explica muitos fenómenos no universo.

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica. (corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)
- As aplicações modernas (ex: materiais) imaginar o futuro. (empreendedora)
- Prazer em resolver problemas. (teoria de jogos)
- Explica o comportamento da natureza. (filosófica)
- Explica muitos fenómenos no universo. (cosmológica)

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica. (corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)
- As aplicações modernas (ex: materiais) imaginar o futuro. (empreendedora)
- Prazer em resolver problemas. (teoria de jogos)
- Explica o comportamento da natureza. (filosófica)
- Explica muitos fenómenos no universo. (cosmológica)
- O saber não ocupa lugar.

Qual o sentido de estudar mecânica?

- Porque é a base da física quântica. (corporativa)
- Tem aplicação na sociedade e na indústria. (utilitária)
- As aplicações modernas (ex: materiais) imaginar o futuro. (empreendedora)
- Prazer em resolver problemas. (teoria de jogos)
- Explica o comportamento da natureza. (filosófica)
- Explica muitos fenómenos no universo. (cosmológica)
- O saber não ocupa lugar. (enciclopédica)

( ex: os outros capítulos...)

- 1 Sistemas atômicos e moleculares (química)
- 2 Sistemas macroscópicos e física estatística
- 3 Semicondutores e eletrónica
- 4 Sólidos e materiais
- 5 Quantidades termodinâmicas
- 6 Física nuclear
- 7 Eletrodinâmica quântica - Interação electro-fracas e fortes
- 8 Astrofísica e cosmologia (todos os espectros...)

- A Mecânica Quântica estabeleceu um formalismo matemático extremamente elegante para, com exatidão, descrever todos os fenómenos mensuráveis a escalas que não envolvem a gravitação generalizada.
- O modelo standard da matéria e suas interações, baseado na teoria quântica dos campos, utiliza as cargas e as massas das partículas “fundamentais” para descrever com sucesso os fenómenos que conseguimos medir nos nossos laboratórios, exceto os que resultam dos sinais que vêm do espaço.
- A exatidão do modelo padrão contrasta com o “delírio” cosmológico da maior parte do universo ser constituído por “massa escura” e expandir-se de forma apenas enquadrável pela presença de “energia escura” que constituem números arbitrários utilizados apenas para descrever observações que não batem certo.

- Todo o formalismo da Mecânica Quântica tem um problema consistente: não faz sentido nenhum.
- "Nobody would ever formulate a theory like quantum mechanics in jest, because none would believe it. Physics ended up with quantum mechanics not because it seemed the most logical explanation, but because countless observations made it unavoidable." (Livro)

- 1 Apresentação e Introdução
  - Programa
  - Sumários para Mecânica Quântica
  - Bibliografia
  - Avaliação
  - Escolhas
  - Porquê Mecânica Quântica
  - Qual o sentido do esforço?
- 2 Complementos de matéria
- 3 Evolução no tempo
- 4 Formulário

## Sentido

### Qual o nosso papel no Universo ?

“Grave goods were oddly placed with persons who could not have used them there and then. They make sense only if meant for some later time, for an afterlife” ...

African Genesis, S. C. Reynolds, ...

**Há 100 k anos**



## Poder

### Conseguimos dominar o universo?

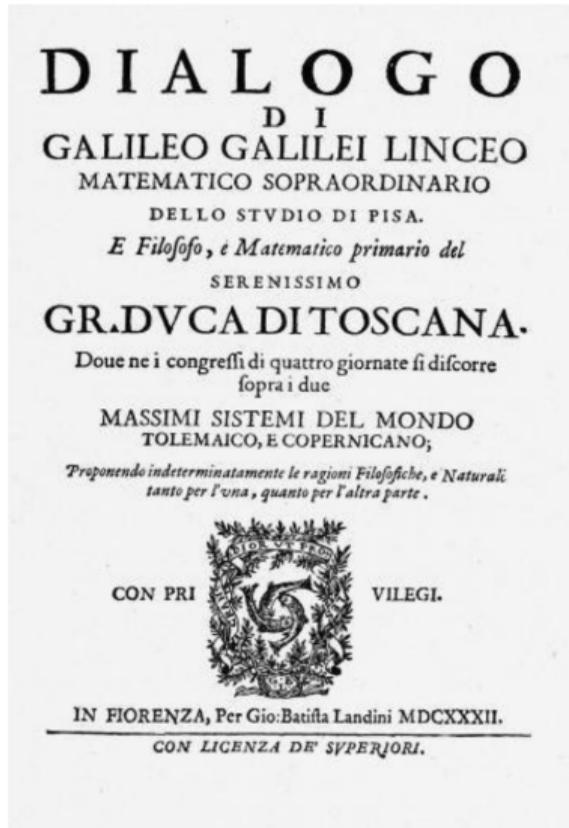
Agriculture in the Near East arose in the context of broad-based systematic human efforts at modifying local environments and biotic communities to encourage plant and animal resources of economic interest...

The Origins of Agriculture in the Near East, Melinda A Zedar

**Há 10 k anos**



# Qual o nosso sentido no Universo em 1600?



- No princípio criou Deus o céu e a terra.
- E criou Deus o homem à sua imagem... os abençoou, e Deus lhes disse: Frutificai e multiplicai-vos, e enchei a terra, e sujeitai-a; e dominai sobre os peixes do mar e sobre as aves dos céus, e sobre todo o animal que se move sobre a terra.
- Bartolomeu Velho - D. Sebastião, 1568



# Qual o nosso sentido no universo em 2023?

Uma espécie **propensa à auto-ilusão** e ao **consumo predatório de recursos**, no terceiro planeta em torno da estrela Sol (Via Láctea) que tem **crescido em número exponencial nos últimos 2 séculos** e que está a **causar a mais rápida extinção de espécies** de todos os cataclismos nos 4.5 bilhões de anos do planeta.

# Qual o nosso sentido no universo em 2023?

Uma espécie **propensa à auto-ilusão** e ao **consumo predatório de recursos**, no terceiro planeta em torno da estrela Sol (Via Láctea) que tem **crescido em número exponencial nos últimos 2 séculos** e que está a **causar a mais rápida extinção de espécies** de todos os cataclismos nos 4.5 biliões de anos do planeta.

- Vertebrates on the brink as indicators of biological annihilation and the sixth mass extinction Gerardo Ceballos, Paul R. Ehrlich, and Peter H. Raven, PNAS, 2020

# Qual o nosso sentido no universo em 2023?

Uma espécie **propensa à auto-ilusão** e ao **consumo predatório de recursos**, no terceiro planeta em torno da estrela Sol (Via Láctea) que tem **crescido em número exponencial nos últimos 2 séculos** e que está a **causar a mais rápida extinção de espécies** de todos os cataclismos nos 4.5 biliões de anos do planeta.

- Vertebrates on the brink as indicators of biological annihilation and the sixth mass extinction Gerardo Ceballos, Paul R. Ehrlich, and Peter H. Raven, PNAS, 2020

Para alimentação humana (M-milhões) :

- 25900 M frangos/galinhas
- 1000 M vacas; - 700 M porcos

# Qual o nosso sentido no universo em 2023?

Uma espécie **propensa à auto-ilusão** e ao **consumo predatório de recursos**, no terceiro planeta em torno da estrela Sol (Via Láctea) que tem **crescido em número exponencial nos últimos 2 séculos** e que está a **causar a mais rápida extinção de espécies** de todos os cataclismos nos 4.5 biliões de anos do planeta.

- Vertebrates on the brink as indicators of biological annihilation and the sixth mass extinction Gerardo Ceballos, Paul R. Ehrlich, and Peter H. Raven, PNAS, 2020

Para alimentação humana (M-milhões) :

- 25900 M frangos/galinhas
- 1000 M vacas; - 700 M porcos

Vida Selvagem (M-milhões) :

- 0.4 M elefantes Africa; - 0.012 M lobos Europa; - 0.015 M bisontes selvagens
- 0.02 M ursos polares no Ártico; - 0.87 M todas a baleias no oceano

- Porque estão aqui?

# Porque estão aqui?

- Porque estão aqui?
- Deve ser estudado na sociologia:

# Porque estão aqui?

- Porque estão aqui?
- Deve ser estudado na sociologia:
  - Resposta escolástica: alguém importante disse ...

# Porque estão aqui?

- Porque estão aqui?
- Deve ser estudado na sociologia:
  - Resposta escolástica: alguém importante disse ...
  - Resposta por inquérito: "a nobreza da estatística - matemática"

- Porque estão aqui?
- Deve ser estudado na sociologia:
  - Resposta escolástica: alguém importante disse ...
  - Resposta por inquérito: "a nobreza da estatística - matemática"
  - Resposta por experiência (introspeção): Não fazem ideia...
    - Assumir uma escolha é por o seu "self" em risco.

- Porque estão aqui?
- Deve ser estudado na sociologia:
  - Resposta escolástica: alguém importante disse ...
  - Resposta por inquérito: "a nobreza da estatística - matemática"
  - Resposta por experiência (introspeção): Não fazem ideia...
    - Assumir uma escolha é por o seu "self" em risco.
  - Resposta por Ivy League ( $\in$  grupo que lidera):
    - Brown U., Columbia U., Cornell U., Dartmouth C., Harvard U., Princeton U., U. of Pennsylvania, and Yale U..

# Porque estão aqui?

- Porque estão aqui?
- Deve ser estudado na sociologia:
  - Resposta escolástica: alguém importante disse ...
  - Resposta por inquérito: "a nobreza da estatística - matemática"
  - Resposta por experiência (introspeção): Não fazem ideia...
    - Assumir uma escolha é por o seu "self" em risco.
  - Resposta por Ivy League ( $\in$  grupo que lidera):
    - Brown U., Columbia U., Cornell U., Dartmouth C., Harvard U., Princeton U., U. of Pennsylvania, and Yale U..
  - Facilitismo / trabalho árduo (ciências cognitivas: sacrifício não pode ser em vão)..

O que fazem aqui?

Três invenções: Chinesa, Grega e global

# O que fazem aqui?

Três invenções: Chinesa, Grega e global

- 1 A invenção da seleção pelo Exame - China -

# O que fazem aqui?

Três invenções: Chinesa, Grega e global

- 1 A invenção da seleção pelo Exame - China -
- 2 Caligrafia e Confúcio
- 3 A confabulação e o "self" aperfeiçoável em competição - Grécia -

# O que fazem aqui?

Três invenções: Chinesa, Grega e global

- 1 A invenção da seleção pelo Exame - China -
- 2 Caligrafia e Confúcio
- 3 A confabulação e o "self" aperfeiçoável em competição - Grécia -
  - 1 Atenas com 250,000 (homens com direitos ~ 30,000) versus 7,753 biliões
- 4 A avaliação do sistema de ensino - globalização OCDE

# O que fazem aqui?

Três invenções: Chinesa, Grega e global

- 1 A invenção da seleção pelo Exame - China -
- 2 Caligrafia e Confúcio
- 3 A confabulação e o "self" aperfeiçoável em competição - Grécia -
  - 1 Atenas com 250,000 (homens com direitos ~ 30,000) versus 7,753 biliões
- 4 A avaliação do sistema de ensino - globalização OCDE
  - 1 Programas ambiciosos

# O que fazem aqui?

Três invenções: Chinesa, Grega e global

- 1 A invenção da seleção pelo Exame - China -
- 2 Caligrafia e Confúcio
- 3 A confabulação e o "self" aperfeiçoável em competição - Grécia -
  - 1 Atenas com 250,000 (homens com direitos ~ 30,000) versus 7,753 biliões
- 4 A avaliação do sistema de ensino - globalização OCDE
  - 1 Programas ambiciosos (ex: Lei de Stefan-Boltzmann.)

# O que fazem aqui?

Três invenções: Chinesa, Grega e global

- 1 A invenção da seleção pelo Exame - China -
- 2 Caligrafia e Confúcio
- 3 A confabulação e o "self" aperfeiçoável em competição - Grécia -
  - 1 Atenas com 250,000 (homens com direitos ~ 30,000) versus 7,753 biliões
- 4 A avaliação do sistema de ensino - globalização OCDE
  - 1 Programas ambiciosos (ex: Lei de Stefan-Boltzmann.)
  - 2 Avaliações triviais - exames que se fazem copiando exemplos.

coin,<sup>9</sup> and the first who sold goods by retail. They claim also the invention of all the games which are common to them with the Greeks. These they declare that they invented about the time when they colonised Tyrrhenia, an event of which they give the following account. In the days of Atys the son of Manes,<sup>1</sup> there was great scarcity through the whole land of Lydia. For some time the Lydians bore the affliction patiently, but finding that it did not pass away, they set to work to devise remedies for the evil. Various expedients were discovered by various persons; dice, and huckle-bones, and ball,<sup>2</sup> and all such games were invented, except tables, the invention of which they do not claim as theirs. The plan adopted against the famine was to engage in games one day so entirely as not to feel any craving for food, and the next day to eat and abstain from games. In this way they passed eighteen years. Still the

# O que define um jogo?

- Um objetivo - uma noção de sentido
- Regras - limitações artificiais
- Um sistema de avaliação/encorajamento: promessa e motivação
- Participação voluntária: aceitar o objetivo, as regras e o sistema
- "Ich mache mein Arbeit"
- Eu faço o meu trabalho de forma mais eficiente todos os dias.
  - Se o trabalho for investigar um buraco negro -> prémio Nobel 2020
  - Se o trabalho for fazer carros -> Mercedes EQS:



"A ciência dá muito prazer àquele que nela trabalha e pesquisa, muito pouco àquele que *aprende* os seus resultados. Mas como, pouco a pouco, todas as verdades importantes da ciência têm de tornar-se quotidianas e gerais, pois também esse pouco prazer desaparece: tal qual como nós há muito deixámos de nos regozijar ao aprender a tão admirável tabuada.

"A ciência dá muito prazer àquele que nela trabalha e pesquisa, muito pouco àquele que *aprende* os seus resultados. Mas como, pouco a pouco, todas as verdades importantes da ciência têm de tornar-se quotidianas e gerais, pois também esse pouco prazer desaparece: tal qual como nós há muito deixámos de nos regozijar ao aprender a tão admirável tabuada. Ora, se a ciência, por si, cada vez dá menos satisfação e cada vez tira mais satisfação, por tornar suspeitas a metafísica, a religião e a arte consoladoras, então empobrece aquela máxima fonte do prazer, a que o género humano deve quase toda sua humanidade."

- Homem demasiado humano(1878) Circ. de Leitores, 1996, Futuro da ciência p251

## O futuro da ciência segundo Nietzsche (II)

"Por isso, uma civilização superior deve dar ao homem um cérebro duplo, por assim dizer, duas cavidades cranianas, primeiro para sentir a ciência, depois a não-ciência: colocadas uma ao lado da outra, sem confusão, separáveis, isoláveis; trata-se de um requisito da saúde.

"Por isso, uma civilização superior deve dar ao homem um cérebro duplo, por assim dizer, duas cavidades cranianas, primeiro para sentir a ciência, depois a não-ciência: colocadas uma ao lado da outra, sem confusão, separáveis, isoláveis; trata-se de um requisito da saúde. Numa das zonas encontra-se a fonte de energia, na outra o regulador: é com ilusões, parcialidade, paixões, que se tem de aquecer; com a ajuda da ciência discernente, deve evitar-se as consequências más e perigosas de um sobreaquecimento.

"Por isso, uma civilização superior deve dar ao homem um cérebro duplo, por assim dizer, duas cavidades cranianas, primeiro para sentir a ciência, depois a não-ciência: colocadas uma ao lado da outra, sem confusão, separáveis, isoláveis; trata-se de um requisito da saúde. Numa das zonas encontra-se a fonte de energia, na outra o regulador: é com ilusões, parcialidade, paixões, que se tem de aquecer; com a ajuda da ciência discernente, deve evitar-se as consequências más e perigosas de um sobreaquecimento. Se não for satisfeito este requisito da civilização superior, então pode prever-se quase com segurança o decurso ulterior da evolução humana: o interesse pelo verdadeiro cessará, quanto menos prazer ele assegurar; a ilusão, o erro, o fantástico, porque estão ligados ao prazer, reconquistarão lutando passo a passo o terreno que outrora ocupavam: a ruína das ciências, a recaída na barbárie, serão a consequência imediata; de novo, a humanidade terá de recomeçar a tecer o seu tecido..."

## 1 Apresentação e Introdução

## 2 Complementos de matéria

- Potencial central
- Comentários sobre Colisões/Dispersão
- Comentários sobre Função de onda do Deutério
- Comentários sobre Relações de Heisenberg
- Comentários sobre Momento Angular
- Molécula de hidrogénio
- Spin em  $H_2$
- Determinantes de Slater
- Formulação matricial

## 3 Evolução no tempo

Definição:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

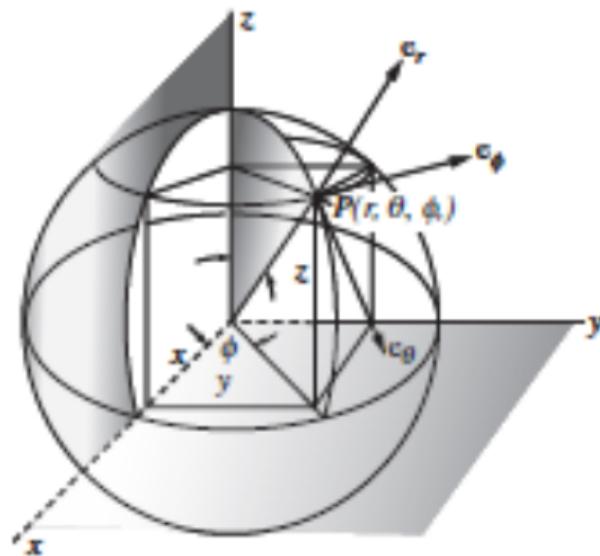


Fig. 20-13. Spherical coordinates.

Consideremos o gradiente,

$$\nabla\Phi = \frac{\mathbf{e}_1}{h_1} \frac{\partial\Phi}{\partial u_1} + \frac{\mathbf{e}_2}{h_2} \frac{\partial\Phi}{\partial u_2} + \frac{\mathbf{e}_3}{h_3} \frac{\partial\Phi}{\partial u_3}$$

$$\frac{\partial\mathbf{r}}{\partial u_1} = h_1\mathbf{e}_1, \quad \frac{\partial\mathbf{r}}{\partial u_2} = h_2\mathbf{e}_2, \quad \frac{\partial\mathbf{r}}{\partial u_3} = h_3\mathbf{e}_3 \quad h_1 = \left| \frac{\partial\mathbf{r}}{\partial u_1} \right|, \quad h_2 = \left| \frac{\partial\mathbf{r}}{\partial u_2} \right|, \quad h_3 = \left| \frac{\partial\mathbf{r}}{\partial u_3} \right|$$

e

$$\nabla^2\Phi = \frac{1}{h_1h_2h_3} \left[ \frac{\partial}{\partial u_1} \left( \frac{h_2h_3}{h_1} \frac{\partial\Phi}{\partial u_1} \right) + \frac{\partial}{\partial u_2} \left( \frac{h_3h_1}{h_2} \frac{\partial\Phi}{\partial u_2} \right) + \frac{\partial}{\partial u_3} \left( \frac{h_1h_2}{h_3} \frac{\partial\Phi}{\partial u_3} \right) \right]$$

e para o laplaciano,

# Gradiente e Laplaciano em coordenadas esféricas

Para coordenadas esféricas,

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

$$h_r = 1 \quad h_\theta = r \quad h_\phi = r \sin \theta$$

O gradiente é dado por

$$\nabla \Phi = \vec{e}_r \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\vec{e}_\theta}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} + \frac{\vec{e}_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial \Phi}{\partial \phi}$$

o laplaciano por:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2}$$

Do laplaciano vem

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \left( 2r \frac{\partial \Phi}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right) = \frac{1}{r} \left( 2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} + r \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)$$

que, por seu lado se pode escrever como

$$\frac{1}{r} \left( 2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} + r \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \Phi + r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} (r\Phi)$$

A equação aos valores próprios  $H\psi_n = E_n\psi_n$  com  $\psi_n = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$  fica,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right\} R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = E_{nl}R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Se multiplicarmos ambos os membros por  $r$  e definirmos  $F_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ ,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right\} F_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) = E_{nl}F_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

## Radial a uma dimensão e potencial efetivo

A equação a uma dimensão, pode ser escrita com o valor próprio de  $\vec{L}^2$ ,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right\} F_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) = E_{nl} F_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

i.e. problema a 1 dimensão com potencial efetivo  $V_{eff}(r)$

$$V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)$$

para o átomo de hidrogénio, e hidrogenoide,

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad V_Z(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

dividindo por  $\hbar^2/2m$  resulta numa Eq. tem dimensões  $[r]^{-2}$  e  $[r]^{-1}$

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + -\frac{e^2 2m}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{r} \right\} F_{nl}(r) = \frac{2m}{\hbar^2} E_{nl} F_{nl}(r)$$

se substituirmos  $r = a_0 \rho$  e multiplicarmos por  $a_0^2$  obtemos

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + -a_0 \frac{e^2 2m}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{\rho} \right\} F_{nl}(r) = a_0^2 \frac{2m}{\hbar^2} E_{nl} F_{nl}(r)$$

com  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$  vem  $\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + -\frac{2}{\rho} \right\} F_{nl}(r) = \lambda_{nl} F_{nl}(r)$  pelo que  $a_0^2 \frac{2m}{\hbar^2} E_{nl} = \lambda_{nl}$   
 ou seja  $E_{nl} = \lambda_{nl} \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}$

dividindo por  $\hbar^2/2m$  resulta numa Eq. tem dimensões  $[r]^{-2}$  e  $[r]^{-1}$

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + -\frac{Ze^2 2m}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} \right\} F_{nl}(r) = \frac{2m}{\hbar^2} E_{nl} F_{nl}(r)$$

se substituirmos  $r = a_0 \rho / Z$ , ( $\rho = Zr/a_0$ ), e multiplicarmos por  $a_0^2/Z^2$  obtemos

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + -a_0 \frac{e^2 2m}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \rho} \right\} F_{nl}(r) = \frac{a_0^2}{Z^2} \frac{2m}{\hbar^2} E_{nl} F_{nl}(r)$$

com  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$  vem  $\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + -\frac{2}{\rho} \right\} F_{nl}(r) = \lambda_{nl} F_{nl}(r)$  pelo que  $\frac{a_0^2}{Z^2} \frac{2m}{\hbar^2} E_{nl} = \lambda_{nl}$

ou seja  $E_{nl} = \lambda_{nl} \frac{Z^2 \hbar^2}{2m_e a_0^2}$

$R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\rho}$	$R_{20} = \frac{2-\rho}{2\sqrt{2a_0^3}} e^{-\rho/2}$	$R_{30} = \frac{54-36\rho+4\rho^2}{81\sqrt{3a_0^3}} e^{-\rho/3}$
	$R_{21} = \frac{\rho}{2\sqrt{6a_0^3}} e^{-\rho/2}$	$R_{31} = \frac{24\rho-4\rho^2}{81\sqrt{6a_0^3}} e^{-\rho/3}$
		$R_{32} = \frac{4\rho^2}{81\sqrt{30a_0^3}} e^{-\rho/3}$
$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad \rho = \frac{r}{a_0}$		

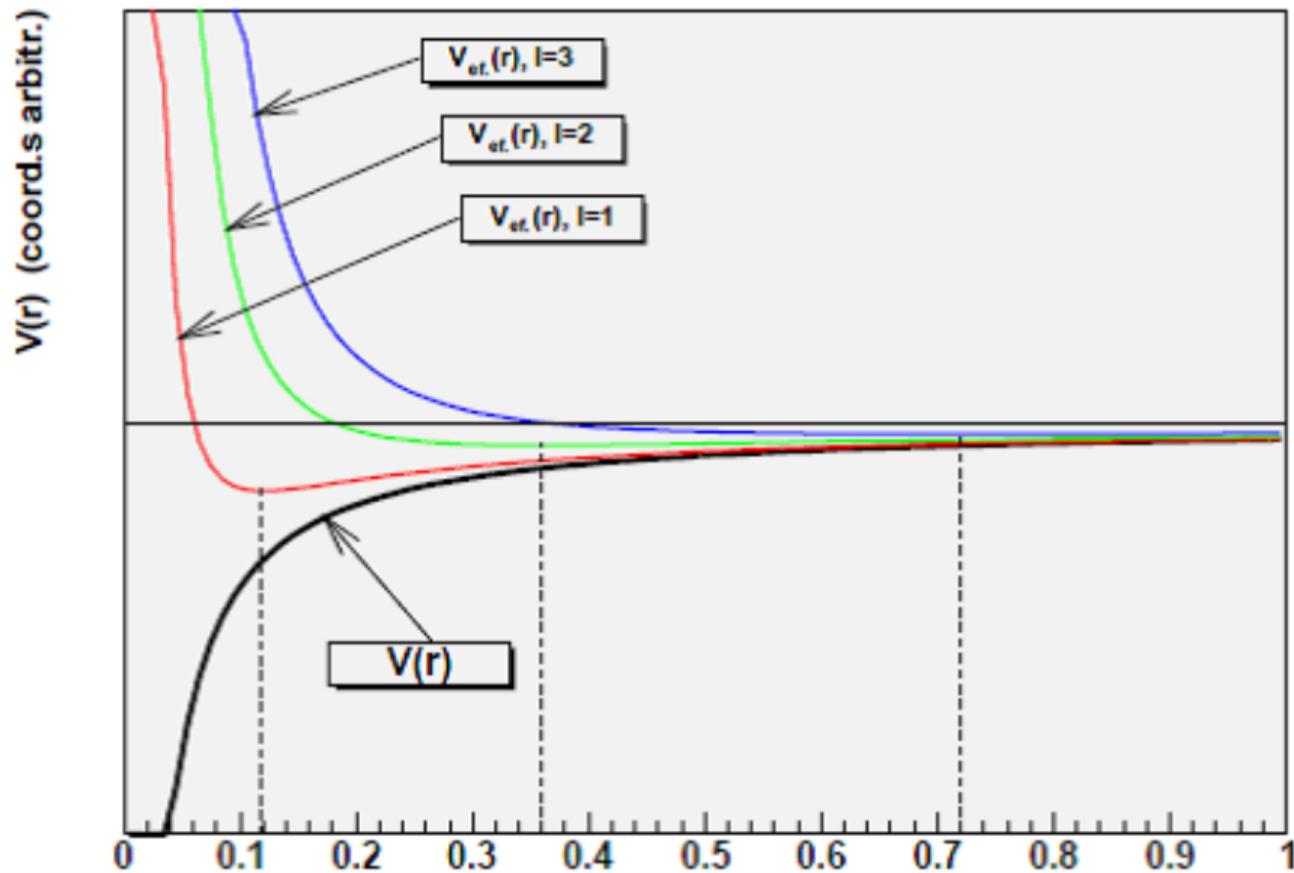
Raio de Bohr,

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.05291772107 \mu m$$

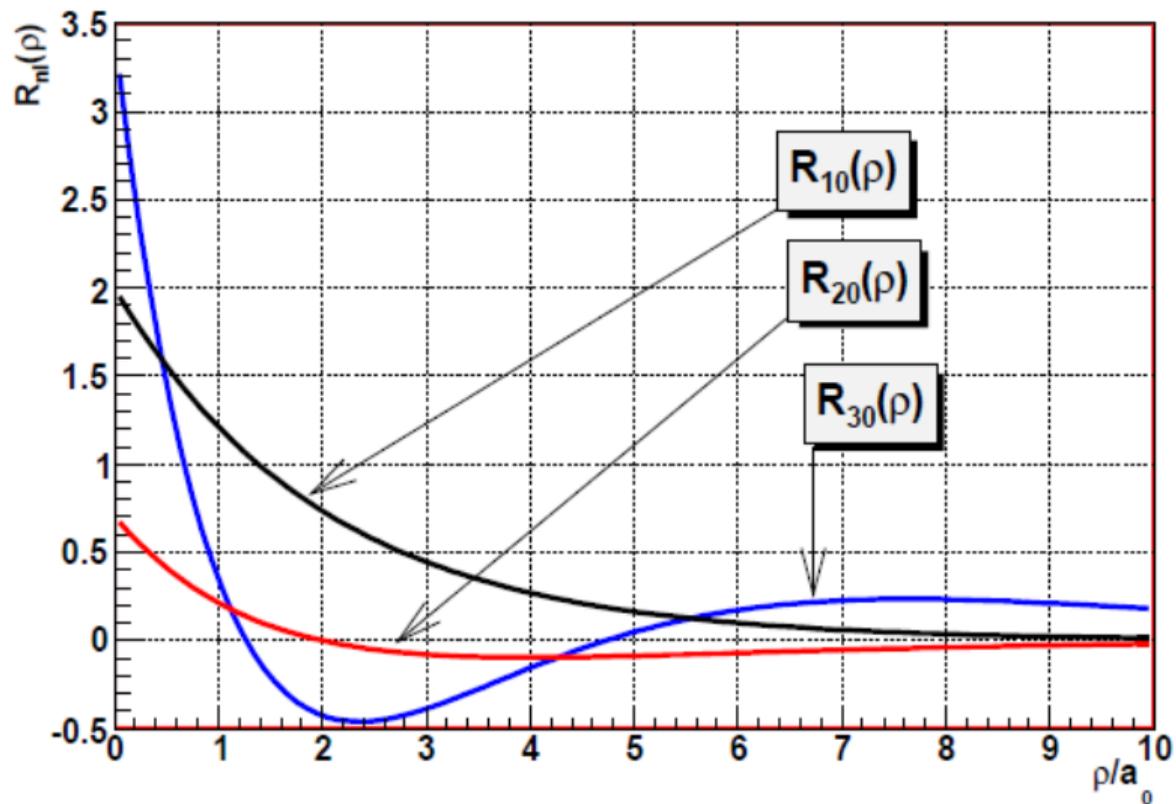
e os níveis de energia, com  $n > l \geq |m|$  e  $n = 1, 2, 3, \dots$

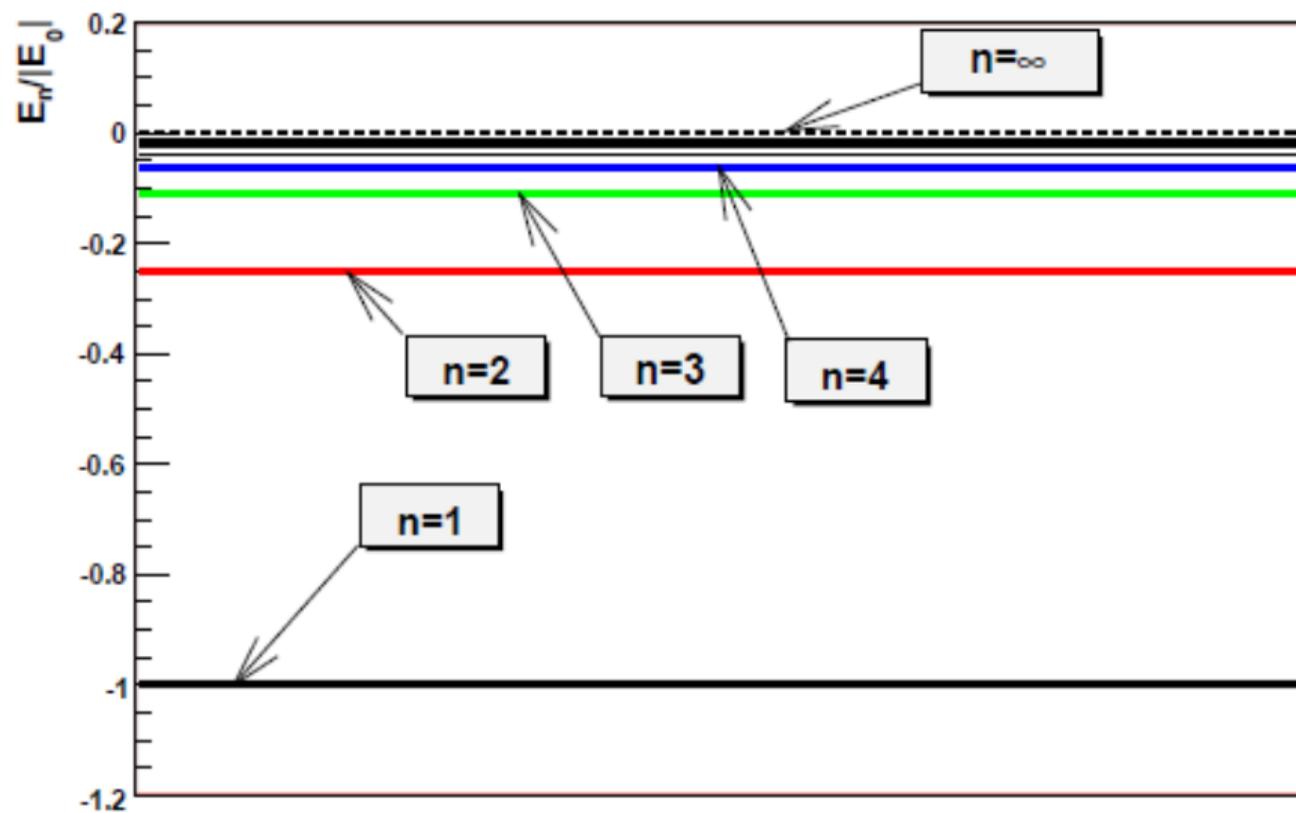
$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6056 \text{ eV}}{n^2}$$

# Potencial 1D

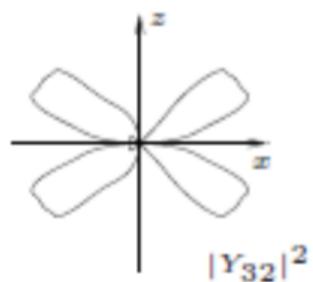
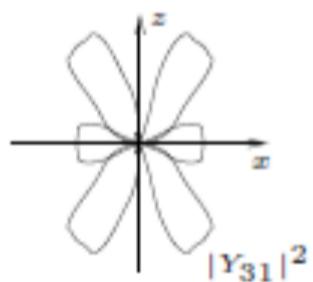
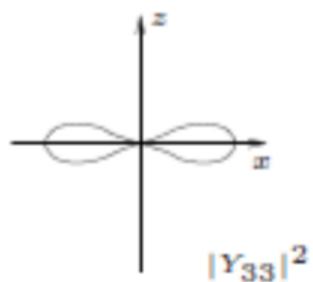
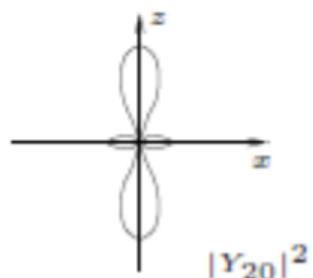
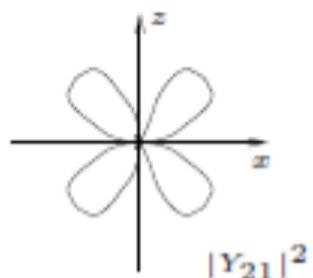
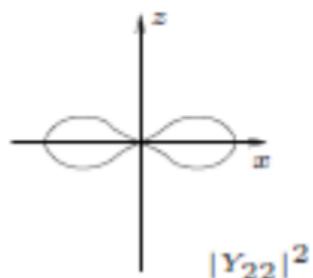
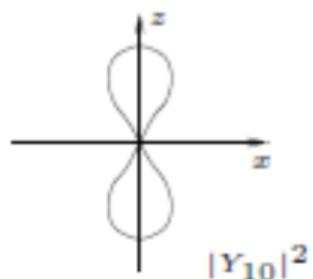
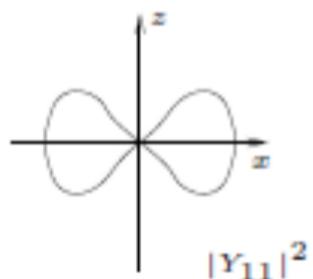
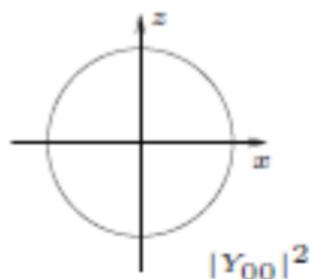


# Gráfico das funções radiais

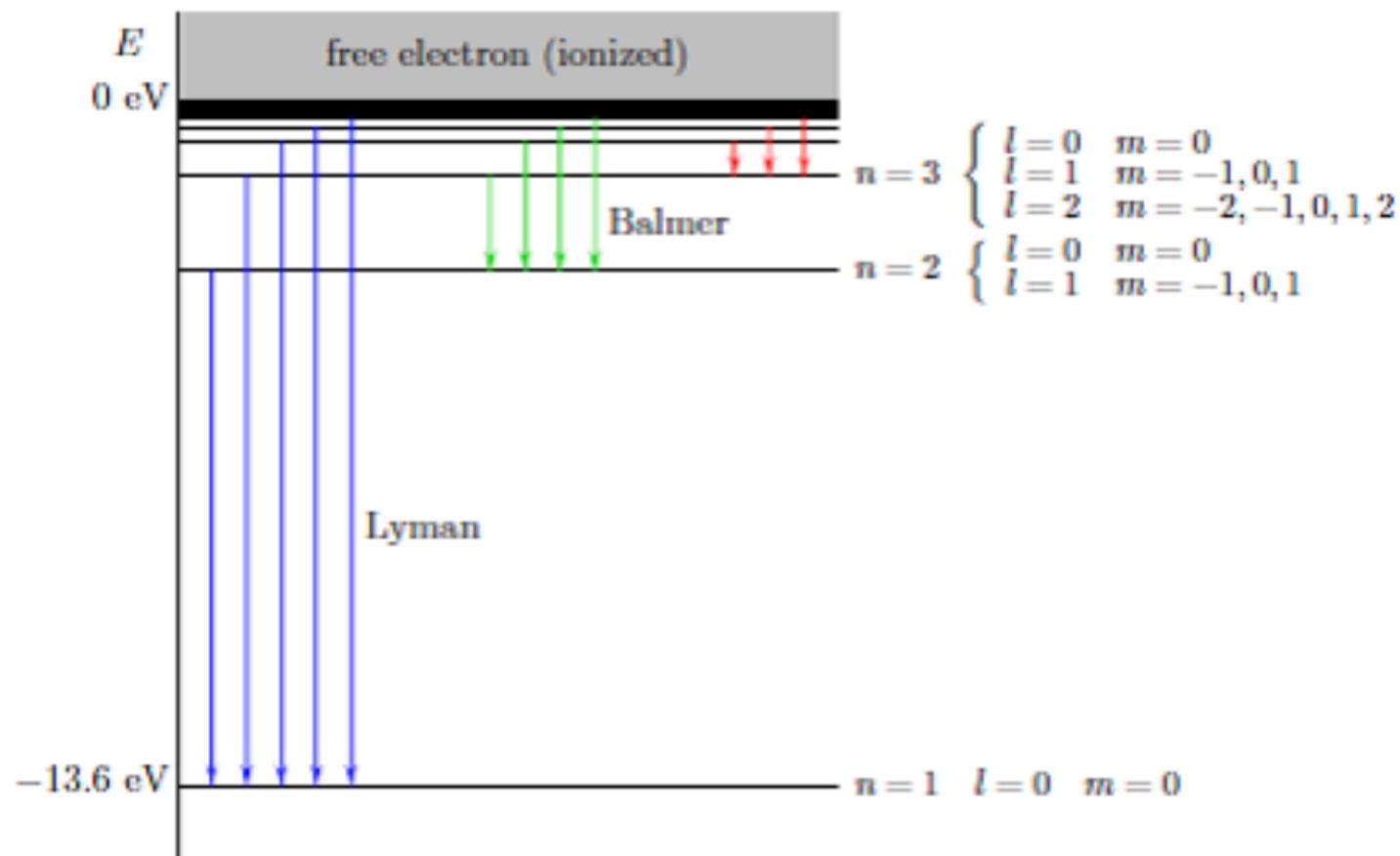


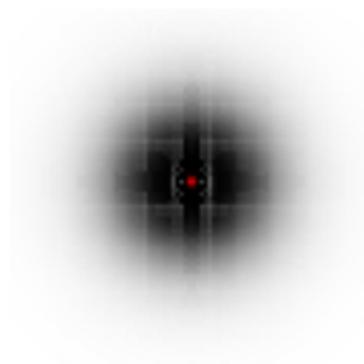


# Distribuição angular

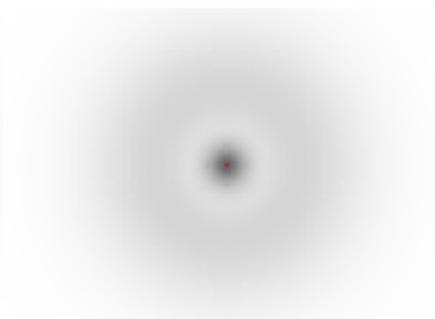


# Níveis de energia

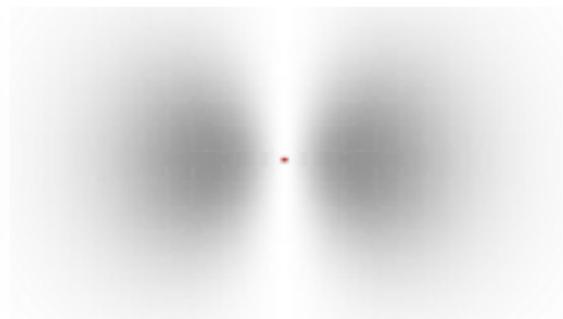




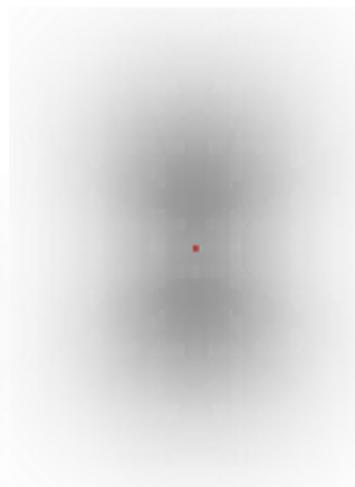
$\psi_{100}$



$\psi_{200}$



$\psi_{210}$



$\psi_{211}$

## 1 Apresentação e Introdução

## 2 Complementos de matéria

- Potencial central
- **Comentários sobre Colisões/Dispersão**
- Comentários sobre Função de onda do Deutério
- Comentários sobre Relações de Heisenberg
- Comentários sobre Momento Angular
- Molécula de hidrogénio
- Spin em  $H_2$
- Determinantes de Slater
- Formulação matricial

## 3 Evolução no tempo

## Secção eficaz e função de onda assintótica

$$\psi_E \sim C_i e^{i \frac{p_\infty}{\hbar} z} + C_f(\theta, \phi) \frac{e^{i \frac{p_\infty}{\hbar} r}}{r} \quad \text{ou} \quad C \left[ e^{i \frac{p_\infty}{\hbar} z} + f(\theta, \phi) \frac{e^{i \frac{p_\infty}{\hbar} r}}{r} \right]$$

onde  $p_\infty = \sqrt{2mE}$  e  $k = p_\infty/\hbar$ .

O número de partículas de saída num ângulo sólido com  $\rho_0 = r^2 \rho = C_f^* C_f$  é

$$dl = v dt \frac{\rho_0}{r^2} dA_\Omega = v dt \rho_0 d\Omega$$

O número de partículas incidente (beam  $\rho_b = C_i^* C_i$ ) nesta secção eficaz deve ser,

$$dl = v dt \rho_b d\sigma$$

da igualdade em  $dl$  vem que

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\rho_0}{\rho_b} = \frac{C_f^*(\theta, \phi) C_f(\theta, \phi)}{C_i^* C_i} = |f|^2$$

# Demonstração de que a onda emergente é livre

A equação de vetor próprio de energia para  $V(r) = 0$ ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] rR(r) = E rR(r)$$

substituindo,

$$R(r) = \frac{e^{i\frac{p_\infty}{\hbar}r}}{r}$$

obtemos  $rR(r) = e^{i\frac{p_\infty}{\hbar}r}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( -\frac{p_\infty^2}{\hbar^2} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] e^{i\frac{p_\infty}{\hbar}r} = E e^{i\frac{p_\infty}{\hbar}r}$$

que é válida para  $r \rightarrow \infty$ ,  $\forall l$  com,

$$E = \frac{p_\infty^2}{2m}$$

Expansão ondas parciais,

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos(\theta)} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_l^0(\theta)$$

se expandirmos  $C_f(\theta)/C_i = \sum_l \frac{\hbar}{p_\infty} (-i)^l f_l Y_l^0(\theta)$  a equação com a onda plana transforma-se numa soma de,

$$\psi_{EI} \sim \left[ i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_l^0(\theta) + \frac{\hbar}{p_\infty} (-i)^l f_l Y_l^0(\theta) \frac{e^{i\frac{p_\infty}{\hbar} r}}{r} \right]$$

se substituirmos o comportamento para  $r \rightarrow \infty$  obtemos,

$$R_{EI}(r)_{r \rightarrow \infty} \sim \dots \frac{e^{i\delta_l}}{r} \left[ e^{-i(kr+\delta_l)} + (-1)^{l+1} e^{i(kr+\delta_l)} \right]$$

de  $C_f(\theta)/C_i = \sum_l \frac{\hbar}{p_\infty} (-i)^l f_l Y_l^0(\theta)$  vem

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |C_f(\theta)/C_i|^2 = \frac{\hbar^2}{p_\infty^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l_1=0}^{\infty} i^{l-l_1} f_l^* f_{l_1} Y_l^0(\theta) Y_{l_1}^0(\theta)$$

mas os  $f_l$  podem escrever-se como

$$f_l = i^{l+1} \sqrt{4\pi(2l+1)} e^{i\delta_l} \sin \delta_l$$

onde o  $\delta_l$  se chama “phase shift”.

Nesta aproximação,

$$f(\theta, \phi) = \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int_{\vec{r}'} e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') d^3 \vec{r}'^2$$

pelo que,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2 = \left| \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int_{\vec{r}'} e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \right|^2$$

e, para potenciais centrais,

$$f(\theta, \phi) = \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} 2\pi \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-iqr \cos \theta} V(r) r^2 \sin \theta d\theta dr$$

ou seja,

$$f(\theta, \phi) = \frac{2\mu}{q\hbar^2} \int_0^\infty \sin(qr) V(r) r dr$$

Consideremos a equação de Schrödinger

$$(E - H_0 - V) \psi_E = 0$$

que podemos resolver como

$$(E - H_0) \psi_E = V \psi_E$$

ou seja

$$\psi_E = (E - H_0)^{-1} V \psi_E$$

mas  $E - H_0$  não é invertível pois, quando diagonalizado, pode ter valores próprios 0.

Vamos introduzir uma parte imaginária em  $E$  para isso nunca acontecer,

$$(E - H_0 + i\varepsilon)\psi_E = i\varepsilon\psi_E + V\psi_E$$

ou seja,

$$\psi_E = (E - H_0 + i\varepsilon)^{-1} i\varepsilon\psi_E + (E - H_0 + i\varepsilon)^{-1} V\psi_E$$

se expandirmos em estados próprios de  $H_0$   $\psi_E = \sum_n c_n \psi_{E_n}^0$  vemos que apenas a componente em que  $E = E_n$  sobrevive com  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (E - H_0 + i\varepsilon)^{-1} i\varepsilon\psi_E = c_n \psi^0$  pelo que

$$\psi_E = \psi_E^0 + G_0 V\psi_E$$

que é a equação de Lippman-Schwinger com  $\psi_E^0$  como solução livre e  $G_0 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} (E - H_0 + i\varepsilon)^{-1}$

A função de Green  $G_0 = (E - H_0 + i\varepsilon)^{-1}$  pode escrever-se na forma,

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 + \nabla^2) G(\vec{r} - \vec{r}') = \delta^3(\vec{r} - \vec{r}')$$

o que conduz a

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

pelo que  $\psi_E = \psi_E^0 + G_0 V \psi_E$  fica

$$\psi_E = \psi_E^0 - \int_{\vec{r}'} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} V \psi_E d^3 \vec{r}'$$

que se pode resolver perturbativamente começando por colocar  $\psi_E \sim \psi_E^0$  no integral e seguindo sucessivamente.

## 1 Apresentação e Introdução

## 2 Complementos de matéria

- Potencial central
- Comentários sobre Colisões/Dispersão
- **Comentários sobre Função de onda do Deutério**
- Comentários sobre Relações de Heisenberg
- Comentários sobre Momento Angular
- Molécula de hidrogénio
- Spin em  $H_2$
- Determinantes de Slater
- Formulação matricial

## 3 Evolução no tempo

Spin 1/2: Operadores com relações de comutação

$$[\vec{S}, \vec{S}] = i\hbar\vec{S}$$

compatíveis com  $|s, m_s\rangle$  tal que

$$\vec{S}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle$$

e

$$S_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle$$

mas com  $s = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$

protão + neutrão, ambos com spin  $1/2$ . Na soma  $\vec{S}_D = \vec{S}_p + \vec{S}_n$ . Na soma

$$|s_n - s_p| \leq s_D \leq |s_n + s_p|$$

e

$$m_D = m_n + m_p$$

pelo que  $s_D = 0$  ou  $s_D = 1$ ,

$$|0,0\rangle = \frac{|1/2_n\rangle|-1/2_p\rangle - |-1/2_p\rangle|1/2_n\rangle}{\sqrt{2}}$$

e  $|1,1\rangle = |1/2_n\rangle|1/2_p\rangle$  e  $|1,-1\rangle = |-1/2_n\rangle|-1/2_p\rangle$  e

$$|1,0\rangle = \frac{|1/2_n\rangle|-1/2_p\rangle + |-1/2_p\rangle|1/2_n\rangle}{\sqrt{2}}$$

A observação mostra que  $J_D = 1$  e  $P(\vec{r} \rightarrow -\vec{r})|Deuteron\rangle = |Deuteron\rangle$ . Mas

$$P Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \phi)$$

pele fórmula,  $Y_0^0(\theta) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ ,  $rY_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}z$

,  $rY_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}}(x \pm iy)$ ,  $r^2 Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(2z^2 - x^2 - y^2)$ ,  $r^2 Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{5}{8\pi}}z(x \pm iy)$  ,

$r^2 Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}(x \pm iy)^2$

portanto no Deuteron  $l = 0, 2, 4, 6, \dots$  mas  $|l - s_D| \leq 1 \leq |l + s_D|$  e

- $s_D = 0$  em que  $l = 1$  impossível por  $P$
- $s_D = 1$  em que  $l = 0$  (estado S) e  $l = 2$  (estado D) pois  $l = 1$  impossível por  $P$

## 1 Apresentação e Introdução

## 2 Complementos de matéria

- Potencial central
- Comentários sobre Colisões/Dispersão
- Comentários sobre Função de onda do Deutério
- **Comentários sobre Relações de Heisenberg**
- Comentários sobre Momento Angular
- Molécula de hidrogénio
- Spin em  $H_2$
- Determinantes de Slater
- Formulação matricial

## 3 Evolução no tempo

## Valor médio, variância e desvio padrão

O valor médio, num estado de um observável  $A$  que toma os valores  $a_i$  com probabilidades  $p_i$  é dado por

$$\langle A \rangle = \sum_i a_i p_i$$

Se se tratar de uma variável aleatória contínua  $a$  com densidade de probabilidade  $\rho(a)$ ,

$$\langle A \rangle = \int a \rho(a) da$$

Para a variância das mesmas escrevemos,

$$\sigma_A^2 = \sum_i (a_i - \langle A \rangle)^2 p_i$$

ou,

$$\sigma_A^2 = \int (a - \langle A \rangle)^2 \rho(a) da$$

Em Mecânica Quântica,

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle = \int \psi^* A(\psi) dx d \dots$$

Consideremos que  $\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots$ , então,

$$\langle \psi | A \psi \rangle = c_1 \langle \psi | A \psi_1 \rangle + c_2 \langle \psi | A \psi_2 \rangle + \dots$$

ou seja,

$$\langle \psi | A \psi \rangle = c_1 a_1 \langle \psi | \psi_1 \rangle + c_2 a_2 \langle \psi | \psi_2 \rangle + \dots$$

que é

$$\langle \psi | A \psi \rangle = c_1^* c_1 a_1 + c_2^* c_2 a_2 + \dots = \langle A \rangle$$

Caso particular:

Se o estado  $\psi$  é um vetor próprio,  $\langle A \rangle = a$  e  $\sigma_A = 0$ .

Consideremos os operadores hermíticos  $A' = A - \langle A \rangle$  e  $B' = B - \langle B \rangle$ , então,

$$\begin{aligned}\sigma_A^2 \sigma_B^2 &= \langle A'^2 \rangle \langle B'^2 \rangle \\ &= \langle \psi | A' A' \psi \rangle \langle \psi | B' B' \psi \rangle \\ &= \langle A' \psi | A' \psi \rangle \langle B' \psi | B' \psi \rangle\end{aligned}$$

Pela relação de Cauchy-Schwartz,  $\Im \langle \phi | \phi \rangle^2 \leq |\langle \phi | \phi \rangle|^2 \leq \langle \phi | \phi \rangle \langle \phi | \phi \rangle$  pelo que,

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \Im \langle A' \psi | B' \psi \rangle^2$$

mas  $\langle A' \psi | B' \psi \rangle^* = \langle B' \psi | A' \psi \rangle$  pelo que,

$$-i \langle \psi | (AB - BA) \psi \rangle = 2 \Im \langle A' \psi | B' \psi \rangle$$

De  $\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \Im \langle A' \psi | B' \psi \rangle^2$  e  $i \langle \psi | (A'B' - B'A') \psi \rangle = 2\Im \langle A' \psi | B' \psi \rangle$ ,

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \frac{1}{2^2} \langle [A', B'] \rangle^2$$

mas  $[A', B'] = [A, B]$  ou seja,

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|$$

Exemplos:  $[x_i, x_j] = 0$  ;  $[p_i, p_j] = 0$  ;  $[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$  e (com rotações)

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

$[x_i, L_i] = 0$  mas  $[x, L_y] = i\hbar z$  e  $[p_i, L_i] = 0$  mas  $[p_x, L_y] = i\hbar p_z$  e  $[\vec{r}^2, L_i] = 0$  mas  $[\vec{r}, \vec{L}^2] \neq 0$ .

## 1 Apresentação e Introdução

## 2 Complementos de matéria

- Potencial central
- Comentários sobre Colisões/Dispersão
- Comentários sobre Função de onda do Deutério
- Comentários sobre Relações de Heisenberg
- **Comentários sobre Momento Angular**
- Molécula de hidrogénio
- Spin em  $H_2$
- Determinantes de Slater
- Formulação matricial

## 3 Evolução no tempo

- Definição :

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y$$

- Elementos de matriz:

$$L_{\pm} Y_l^m = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_l^{m \pm 1}$$

- Comutadores:

$$[\vec{L}^2, L_{\pm}] = 0; \quad [L_z, L_{\pm}] = \pm L_{\pm}$$

## 1 Apresentação e Introdução

## 2 Complementos de matéria

- Potencial central
- Comentários sobre Colisões/Dispersão
- Comentários sobre Função de onda do Deutério
- Comentários sobre Relações de Heisenberg
- Comentários sobre Momento Angular
- Molécula de hidrogénio
- Spin em  $H_2$
- Determinantes de Slater
- Formulação matricial

## 3 Evolução no tempo

## O Hamiltoniano de $H_2$ e o operador de permuta

Procurar a função de onda  $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$  vetor próprio de,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{1l}} + \frac{1}{r_{1r}} + \frac{1}{r_{2l}} + \frac{1}{r_{2r}} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right)$$

com,

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad \nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}.$$

e

$$P_{12}\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \psi(x_2, y_2, z_2, x_1, y_1, z_1)$$

com  $P_{12}^2 = 1$  e  $P_{12}HP_{12} = H$ , ou seja

$$[H, P_{12}] = 0$$

Aproximação de função de onda. Definição

$$\psi_l(\vec{r}) \equiv \psi_{100}(|\vec{r} - \vec{r}_{lp}|) \quad \psi_r(\vec{r}) \equiv \psi_{100}(|\vec{r} - \vec{r}_{rp}|)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_l(\vec{r}_1) \psi_r(\vec{r}_2)$$

Notação  $\psi_l \psi_r$  ( $\vec{r}_1, \vec{r}_2$  assumidos na ordem). Podemos pensar na combinação,

$$\psi = a\psi_l\psi_r + b\psi_r\psi_l$$

com norma,

$$\langle \psi | \psi \rangle_{\mathfrak{S}} = \langle a\psi_l\psi_r + b\psi_r\psi_l | a\psi_l\psi_r + b\psi_r\psi_l \rangle = a^2 + b^2 + 2ab\langle \psi_l | \psi_r \rangle^2 = 1$$

Apenas  $a/b$  é realmente um grau de liberdade.

A densidade de probabilidade ,

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = a^2 \rho_l(\vec{r}_1)\rho_r(\vec{r}_2) + b^2 \rho_r(\vec{r}_1)\rho_l(\vec{r}_2) + ab\psi_l^*(\vec{r}_1)\psi_r(\vec{r}_1)\psi_r^*(\vec{r}_2)\psi_l(\vec{r}_2) +$$

definindo dado que todas as variáveis são reais e definindo  $(\psi_l\psi_r)(\vec{r}) = \psi_l(\vec{r})\psi_r(\vec{r})$ ,

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = a^2 \rho_l(\vec{r}_1)\rho_r(\vec{r}_2) + b^2 \rho_r(\vec{r}_1)\rho_l(\vec{r}_2) + 2ab (\psi_l\psi_r)(\vec{r}_1)\psi_l\psi_r(\vec{r}_2)$$

Definindo a densidade de partículas:

Definindo a densidade eletrónica (carga) como,

$$n(\vec{r}) = \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r}_2 + \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r})|^2 d^3\vec{r}_1,$$

como  $\int \rho_{l,r}(\vec{r}) d\vec{r} = 1$  e  $\int \psi_l \psi_r(\vec{r}) d\vec{r} = \langle \psi_l | \psi_r \rangle = S$  obtém-se,

$$n(\vec{r}) = (a^2 + b^2) (\rho_l(\vec{r}) + \rho_r(\vec{r})) + 4ab((\psi_l \psi_r)(\vec{r}) S)$$

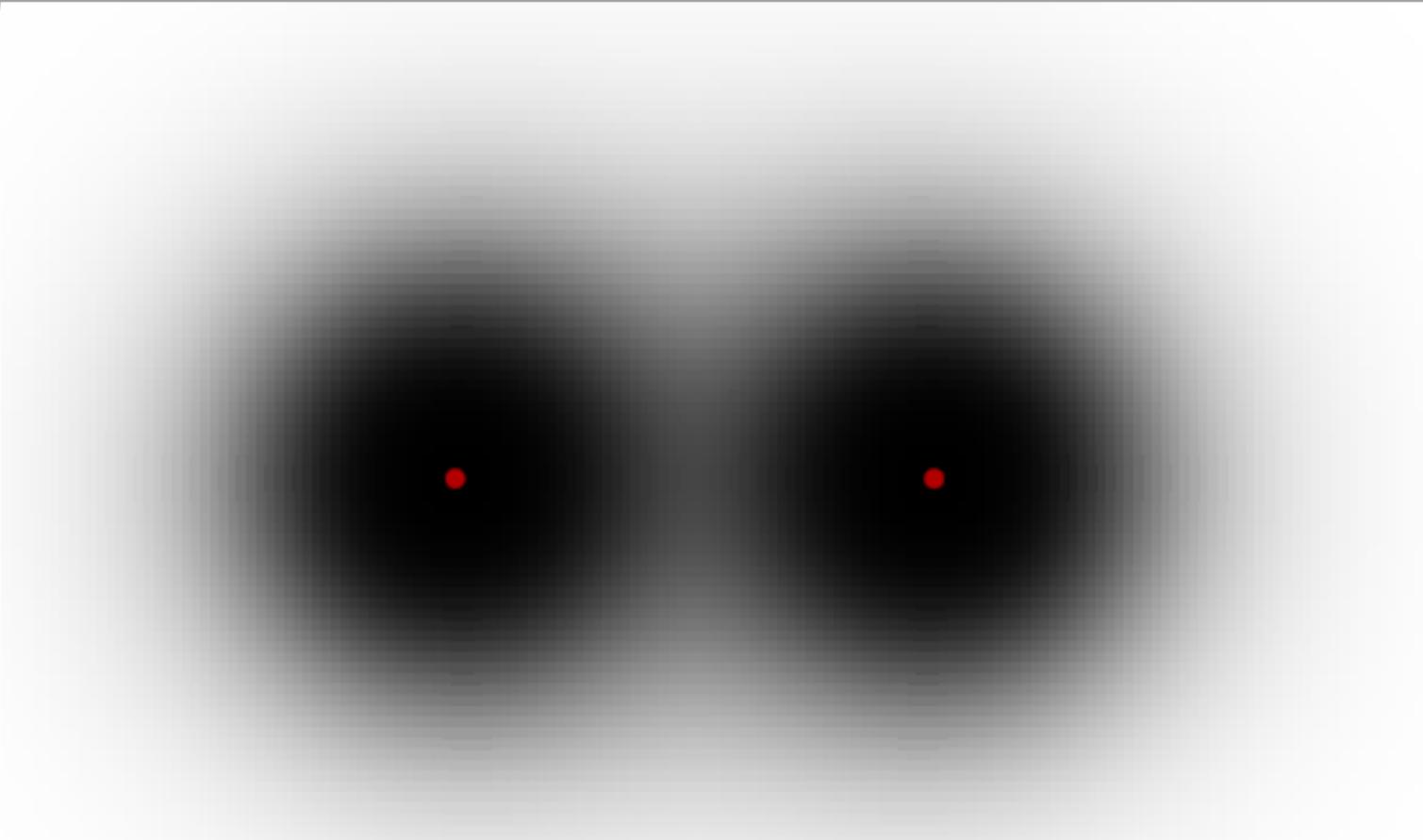
como  $a^2 + b^2 + 2ab \langle \psi_l | \psi_r \rangle^2 = 1$ ,

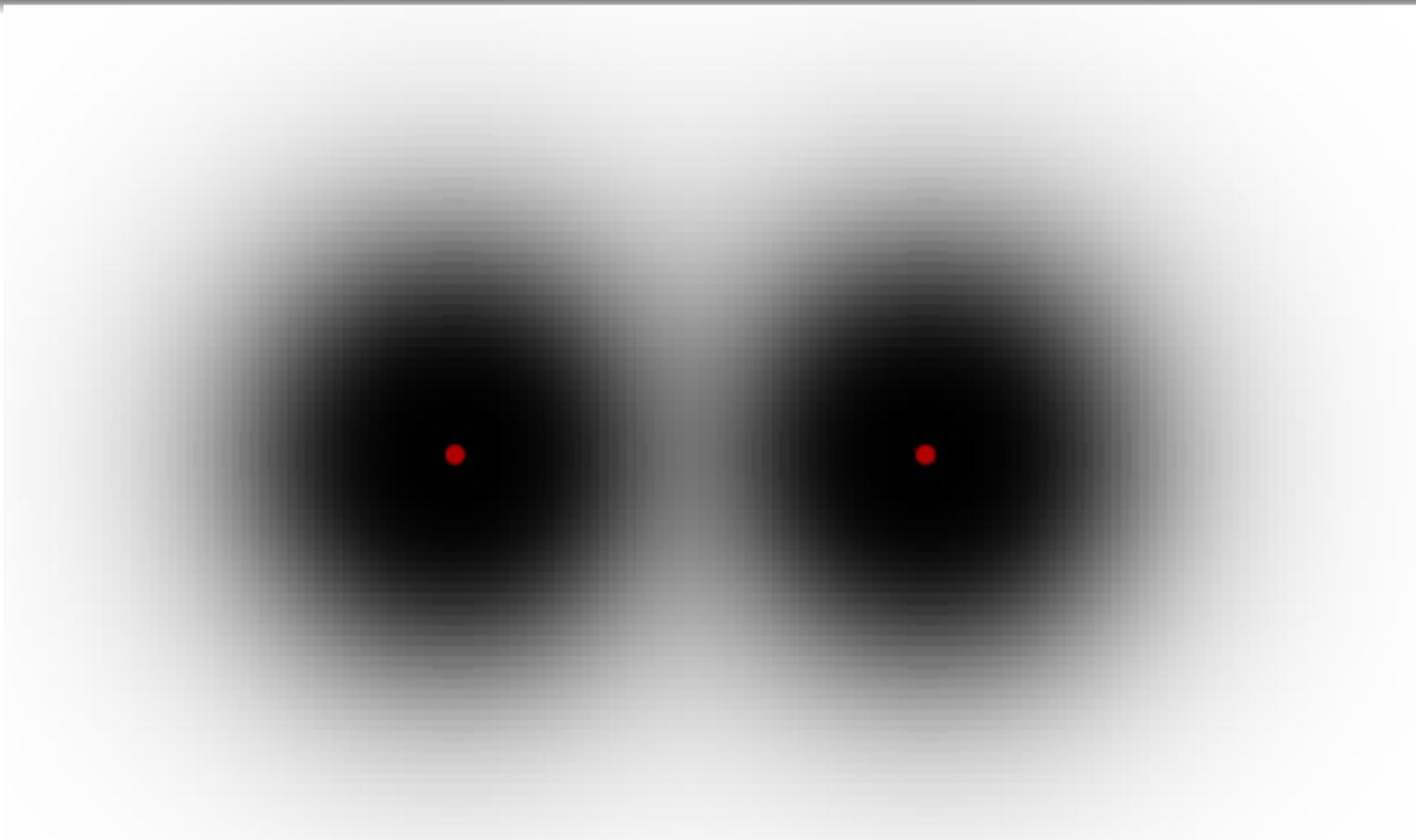
$$n(\vec{r}) = (1 - 2abS^2) (\rho_l(\vec{r}) + \rho_r(\vec{r})) + 2ab(2(\psi_l \psi_r)(\vec{r}) S)$$

ou seja

$$n = \psi_l^2 + \psi_r^2 + 2ab \langle \psi_l | \psi_r \rangle \{ 2\psi_l \psi_r - \langle \psi_l | \psi_r \rangle (\psi_l^2 + \psi_r^2) \}$$







- Para a densidade eletrônica

$$n(\vec{r}) = \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2)|^2 d^3 \vec{r}_2 + \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r})|^2 d^3 \vec{r}_1,$$

cálculo, ao longo da linha entre os dois núcleos o integral de sobreposição  $S = \langle \psi_l | \psi_r \rangle$  na tabela 9C.1 pág 359 do Atkins, Physical Chemistry ( $Z = 1$ ),

Orbitals	Overlap integral
1s,1s	$S = \left\{ 1 + \frac{ZR}{a_0} + \frac{1}{3} \left( \frac{ZR}{a_0} \right)^2 \right\} e^{-ZR/a_0}$
2s,2s	$S = \left\{ 1 + \frac{ZR}{2a_0} + \frac{1}{12} \left( \frac{ZR}{a_0} \right)^2 + \frac{1}{240} \left( \frac{ZR}{a_0} \right)^4 \right\} e^{-ZR/2a_0}$
2p <sub>x</sub> ,2p <sub>x</sub> ( $\pi$ )	$S = \left\{ 1 + \frac{ZR}{2a_0} + \frac{1}{10} \left( \frac{ZR}{a_0} \right)^2 + \frac{1}{120} \left( \frac{ZR}{a_0} \right)^3 \right\} e^{-ZR/2a_0}$
2p <sub>z</sub> ,2p <sub>z</sub> ( $\sigma$ )	$S = - \left\{ 1 + \frac{ZR}{2a_0} + \frac{1}{20} \left( \frac{ZR}{a_0} \right)^2 - \frac{1}{60} \left( \frac{ZR}{a_0} \right)^3 - \frac{1}{240} \left( \frac{ZR}{a_0} \right)^4 \right\} e^{-ZR/2a_0}$

- E também, para o Hamiltoniano, os integrais moleculares,

$$j = j_0 \int \frac{\psi_l \psi_l}{r_l} d^3 \vec{r} = \frac{j_0}{R} \left\{ 1 - \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right\}$$

e

$$k = j_0 \int \frac{\psi_l \psi_r}{r_r} d^3 \vec{r} = \frac{j_0}{a_0} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}$$

com  $j_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$

Considerando

$$\psi = a\psi_l(r_1)\psi_r(r_2) + b\psi_r(r_1)\psi_l(r_2)$$

com  $a, b$  reais, podemos escrever,

$$\begin{aligned} \psi^* \psi &= a^2 \psi_l^*(r_1)\psi_l(r_1)\psi_r^*(r_2)\psi_r(r_2) \\ &+ b^2 \psi_r^*(r_1)\psi_r(r_1)\psi_l^*(r_2)\psi_l(r_2) \\ &+ ab\psi_l^*(r_1)\psi_r(r_1)\psi_r^*(r_2)\psi_l(r_2) \\ &+ ab\psi_r^*(r_1)\psi_l(r_1)\psi_l^*(r_2)\psi_r(r_2) \end{aligned}$$

ou seja,

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int \psi^* \psi d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 = a^2 + b^2 + 2abS^2 = 1$$

onde  $S = \int \psi_l^* \psi_r d^3\vec{r} = \langle \psi_l | \psi_r \rangle$  para estados 100 é real.

A densidade  $n(\vec{r}) = \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2)|^2 d^3\vec{r}_2 + \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r})|^2 d^3\vec{r}_1$ , assume,

$$n(\vec{r}) = (a^2 + b^2) (|\psi_l|^2 + |\psi_r|^2) + 2abS (\psi_l^* \psi_r + \psi_r^* \psi_l)$$

o que, atendendo à condição de normalização, dá o mesmo que a Eq. 5.7. Considerando que  $\psi_{100}$  é real obtemos:

$$n(\vec{r}) = (a^2 + b^2) (\psi_l^2 + \psi_r^2) + 4abS\psi_l\psi_r$$

com a normalização

$$a^2 + b^2 + 2abS^2 = 1$$

Para  $b_{\pm} = \pm a_{\pm}$  temos  $2a_{\pm}^2 \pm 2a_{\pm}^2 S^2 = 1$  pelo que

$$a_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}$$

e

$$n(\vec{r}) = 2a_{\pm}^2 (\psi_l^2(\vec{r}) + \psi_r^2(\vec{r})) \pm 4a_{\pm}^2 S \psi_l(\vec{r}) \psi_r(\vec{r})$$

Como  $R_{10} = 2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}$  temos

$$|\psi_l(\vec{r})|^2 = 4a_0^{-3} e^{-2x/a_0}$$

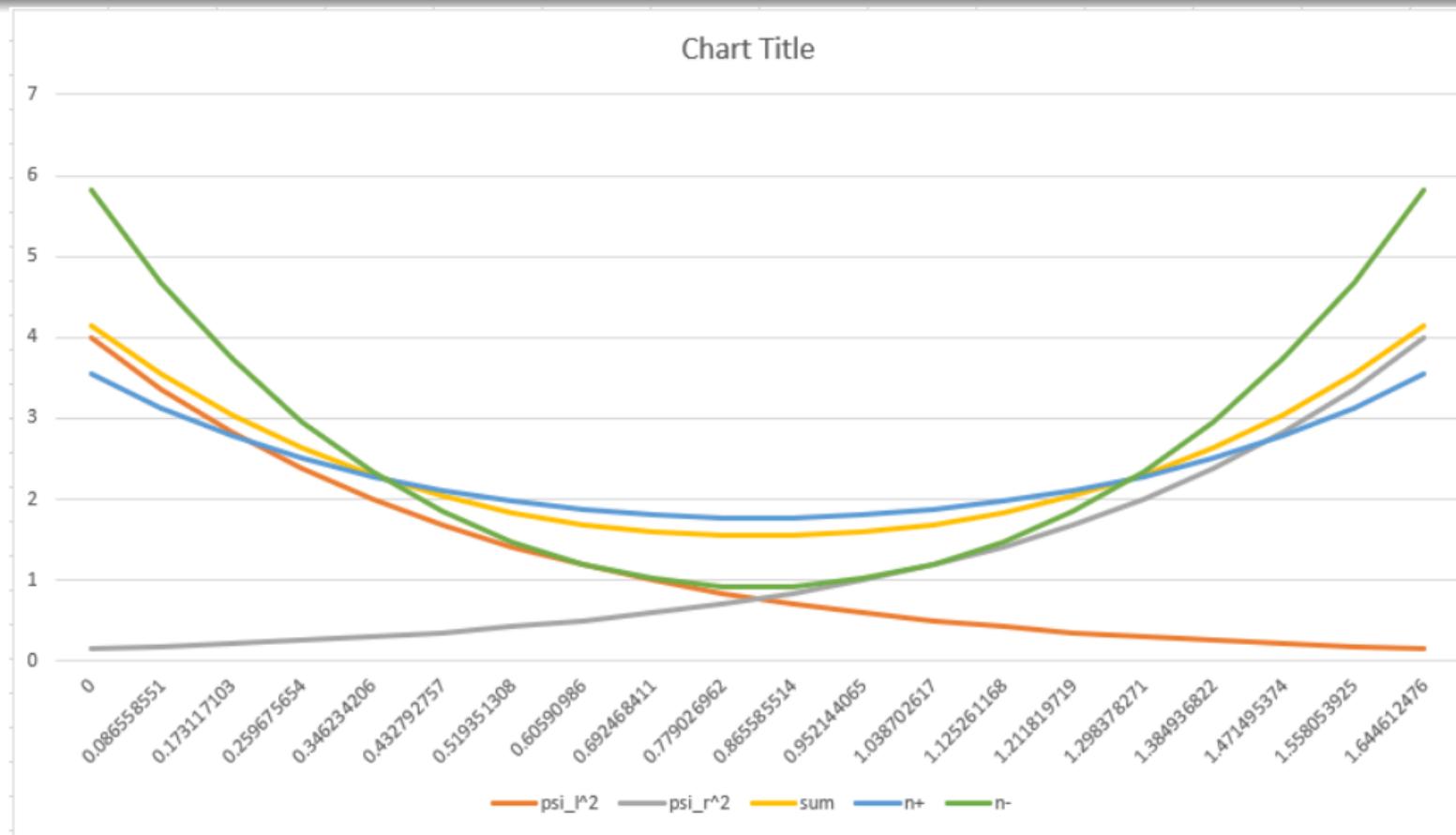
$$|\psi_r(\vec{r})|^2 = 4a_0^{-3} e^{-2(R-x)/a_0}$$

$$\psi_l(\vec{r})\psi_r(\vec{r}) = 4a_0^{-3} e^{-R/a_0}$$

e

$$a_0^3 n(r/a_0) = 8a_{\pm}^2 \left( e^{-2x/a_0} + e^{-2(R-x)/a_0} \right) \pm 16a_{\pm}^2 e^{-R/a_0}$$

# Gráfico da função



## ① Valores observados

①  $E_B = 4.52 \text{ eV}$

②  $d = 0.74 \text{ \AA}$

## ② Valores estimados ( $a=b$ )

①  $E_B = 3.2 \text{ eV}$

②  $d = 0.87 \text{ \AA}$

Considerando  $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  e  $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$  com

$$\langle E \rangle = \langle c_1\psi_1 + c_2\psi_2 | H | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle$$

$$\langle E \rangle = |c_1|^2 \langle E_1 \rangle + c_1^* c_2 H_{12} + c_2^* c_1 H_{21} + |c_2|^2 \langle E_2 \rangle$$

the averaged energy:  $|c_1|^2 \langle E_1 \rangle + |c_2|^2 \langle E_2 \rangle$

the twilight terms:  $(c_1^* c_2 + c_2^* c_1) H_{12}$

- GAMESS <https://www.msg.chem.iastate.edu/tutorials/tutorials.html>
- Método do funcional de densidade

## 1 Apresentação e Introdução

## 2 Complementos de matéria

- Potencial central
- Comentários sobre Colisões/Dispersão
- Comentários sobre Função de onda do Deutério
- Comentários sobre Relações de Heisenberg
- Comentários sobre Momento Angular
- Molécula de hidrogénio
- Spin em  $H_2$
- Determinantes de Slater
- Formulação matricial

## 3 Evolução no tempo

Consideremos a função de onda geral  $\psi = \psi(\vec{r}_1, S_{z1}, \vec{r}_2, S_{z2}; t)$  com

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, S_{z1}, \vec{r}_2, S_{z2}; t) &= \Psi_{++}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) \uparrow(S_{z1}) \uparrow(S_{z2}) + \Psi_{+-}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) \uparrow(S_{z1}) \downarrow(S_{z2}) \\ &+ \Psi_{-+}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) \downarrow(S_{z1}) \uparrow(S_{z2}) + \Psi_{--}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) \downarrow(S_{z1}) \downarrow(S_{z2}) \end{aligned}$$

como

$$\psi_{\text{gs},0} = a [\psi_l(\vec{r}_1) \psi_r(\vec{r}_2) + \psi_r(\vec{r}_1) \psi_l(\vec{r}_2)]$$

então

$$\psi_{\text{gs}} = a [\psi_l(\vec{r}_1) \psi_r(\vec{r}_2) + \psi_r(\vec{r}_1) \psi_l(\vec{r}_2)] [a_{++} \uparrow\uparrow + a_{+-} \uparrow\downarrow + a_{-+} \downarrow\uparrow + a_{--} \downarrow\downarrow]$$

O princípio de exclusão de Pauli conduz a,

$$\psi_{\text{gs}} = a [\psi_l(\vec{r}_1) \psi_r(\vec{r}_2) + \psi_r(\vec{r}_1) \psi_l(\vec{r}_2)] \frac{\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow}{\sqrt{2}}$$

## 1 Apresentação e Introdução

## 2 Complementos de matéria

- Potencial central
- Comentários sobre Colisões/Dispersão
- Comentários sobre Função de onda do Deutério
- Comentários sobre Relações de Heisenberg
- Comentários sobre Momento Angular
- Molécula de hidrogénio
- Spin em  $H_2$
- Determinantes de Slater
- Formulação matricial

## 3 Evolução no tempo

Consideremos 4 casos, ex:

$$\psi_1^P(\vec{r}, S_z) = \psi_1(\vec{r})\uparrow(S_z) \quad \psi_2^P(\vec{r}, S_z) = \psi_1(\vec{r})\downarrow(S_z)$$

$$\psi_3^P(\vec{r}, S_z) = \psi_r(\vec{r})\uparrow(S_z) \quad \psi_4^P(\vec{r}, S_z) = \psi_r(\vec{r})\downarrow(S_z).$$

$$\Psi(\vec{r}_1, S_{z1}, \vec{r}_2, S_{z2}; t) =$$

$$\begin{aligned} & a_{11}\psi_1^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_1^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{12}\psi_1^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_2^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + \\ & a_{13}\psi_1^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_3^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{14}\psi_1^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_4^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + \\ & a_{21}\psi_2^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_1^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{22}\psi_2^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_2^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + \\ & a_{23}\psi_2^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_3^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{24}\psi_2^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_4^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + \\ & a_{31}\psi_3^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_1^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{32}\psi_3^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_2^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + \\ & a_{33}\psi_3^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_3^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{34}\psi_3^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_4^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + \\ & a_{41}\psi_4^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_1^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{42}\psi_4^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_2^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + \\ & a_{43}\psi_4^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_3^P(\vec{r}_2, S_{z2}) + a_{44}\psi_4^P(\vec{r}_1, S_{z1})\psi_4^P(\vec{r}_2, S_{z2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi = & a_{12} \begin{vmatrix} \psi_1^P(\vec{r}_1, S_{z1}) & \psi_2^P(\vec{r}_1, S_{z1}) \\ \psi_1^P(\vec{r}_2, S_{z2}) & \psi_2^P(\vec{r}_2, S_{z2}) \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} \psi_1^P(\vec{r}_1, S_{z1}) & \psi_3^P(\vec{r}_1, S_{z1}) \\ \psi_1^P(\vec{r}_2, S_{z2}) & \psi_3^P(\vec{r}_2, S_{z2}) \end{vmatrix} + \\ & a_{14} \begin{vmatrix} \psi_1^P(\vec{r}_1, S_{z1}) & \psi_4^P(\vec{r}_1, S_{z1}) \\ \psi_1^P(\vec{r}_2, S_{z2}) & \psi_4^P(\vec{r}_2, S_{z2}) \end{vmatrix} + a_{23} \begin{vmatrix} \psi_2^P(\vec{r}_1, S_{z1}) & \psi_3^P(\vec{r}_1, S_{z1}) \\ \psi_2^P(\vec{r}_2, S_{z2}) & \psi_3^P(\vec{r}_2, S_{z2}) \end{vmatrix} + \\ & a_{24} \begin{vmatrix} \psi_2^P(\vec{r}_1, S_{z1}) & \psi_4^P(\vec{r}_1, S_{z1}) \\ \psi_2^P(\vec{r}_2, S_{z2}) & \psi_4^P(\vec{r}_2, S_{z2}) \end{vmatrix} + a_{34} \begin{vmatrix} \psi_3^P(\vec{r}_1, S_{z1}) & \psi_4^P(\vec{r}_1, S_{z1}) \\ \psi_3^P(\vec{r}_2, S_{z2}) & \psi_4^P(\vec{r}_2, S_{z2}) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

# Anti-simetrização da função de onda

$$\frac{1}{\sqrt{I!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}^P(\vec{r}_1, S_{z1}) & \psi_{n_2}^P(\vec{r}_1, S_{z1}) & \psi_{n_3}^P(\vec{r}_1, S_{z1}) & \cdots & \psi_{n_I}^P(\vec{r}_1, S_{z1}) \\ \psi_{n_1}^P(\vec{r}_2, S_{z2}) & \psi_{n_2}^P(\vec{r}_2, S_{z2}) & \psi_{n_3}^P(\vec{r}_2, S_{z2}) & \cdots & \psi_{n_I}^P(\vec{r}_2, S_{z2}) \\ \psi_{n_1}^P(\vec{r}_3, S_{z3}) & \psi_{n_2}^P(\vec{r}_3, S_{z3}) & \psi_{n_3}^P(\vec{r}_3, S_{z3}) & \cdots & \psi_{n_I}^P(\vec{r}_3, S_{z3}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_1}^P(\vec{r}_I, S_{zI}) & \psi_{n_2}^P(\vec{r}_I, S_{zI}) & \psi_{n_3}^P(\vec{r}_I, S_{zI}) & \cdots & \psi_{n_I}^P(\vec{r}_I, S_{zI}) \end{vmatrix}$$

De  $I$  partículas e  $N$  estados:  $I^N$  (distintas)  $\rightarrow \binom{N}{I} = \frac{N!}{(N-I)!I!} = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-I+1)}{I!}$ .

## 1 Apresentação e Introdução

## 2 Complementos de matéria

- Potencial central
- Comentários sobre Colisões/Dispersão
- Comentários sobre Função de onda do Deutério
- Comentários sobre Relações de Heisenberg
- Comentários sobre Momento Angular
- Molécula de hidrogénio
- Spin em  $H_2$
- Determinantes de Slater
- **Formulação matricial**

## 3 Evolução no tempo

# Formulação matricial

$$\Psi = a_1 \psi_1^S(\vec{r}_1, S_{z1}, \vec{r}_2, S_{z2}, \dots, \vec{r}_I, S_{zI}) + a_2 \psi_2^S(\vec{r}_1, S_{z1}, \vec{r}_2, S_{z2}, \dots, \vec{r}_I, S_{zI}) + \dots$$

$$\Psi = \sum_{q=1}^Q a_q \psi_q^S(\vec{r}_1, S_{z1}, \vec{r}_2, S_{z2}, \dots, \vec{r}_I, S_{zI}).$$

Resolver  $H\Psi = E\Psi$  com

$$\begin{array}{cccccc} H_{11}a_1 & + & H_{12}a_2 & + & \dots & + & H_{1Q}a_Q & = & Ea_1 \\ H_{21}a_1 & + & H_{22}a_2 & + & \dots & + & H_{2Q}a_Q & = & Ea_2 \\ \vdots & \\ H_{q1}a_1 & + & H_{q2}a_2 & + & \dots & + & H_{qQ}a_Q & = & Ea_q \\ \vdots & \\ H_{Q1}a_1 & + & H_{Q2}a_2 & + & \dots & + & H_{QQ}a_Q & = & Ea_Q \end{array}$$

$$H_{11} = \langle \psi_1^S | H \psi_1^S \rangle, \quad H_{12} = \langle \psi_1^S | H \psi_2^S \rangle, \quad \dots, \quad H_{QQ} = \langle \psi_Q^S | H \psi_Q^S \rangle.$$

- 1 Apresentação e Introdução
- 2 Complementos de matéria
- 3 **Evolução no tempo**
  - A equação de Schrödinger
  - Evolução de valores médios
  - Teorema do Virial
  - Relação de incerteza Tempo-Energia
  - Simetrias/Problemas
- 4 Formulário

# Solução da Equação de Schrödinger

A equação

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

com a expansão em estados próprios  $\psi_n$  onde  $H\psi_n = E_n\psi_n$  e,

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t)\psi_n$$

resulta,

$$H\psi(t) = \sum_n c_n(t)E_n\psi_n = i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt}\psi_n$$

como  $\psi_n$  são independentes ( $\langle \psi_n |$ ),

$$i\hbar \frac{dc_n(t)}{dt} = c_n(t)E_n \implies c_n(t) = c_n(0)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

Pela expansão

$$\Psi = \sum_{\bar{n}} c_{\bar{n}}(t) \psi_{\bar{n}} \quad c_{\bar{n}}(t) = c_{\bar{n}}(0) e^{-iE_{\bar{n}}t/\hbar}$$

as probabilidades ficam independentes do tempo

$$|c_{\bar{n}}(t)|^2 \equiv c_{\bar{n}}^*(t) c_{\bar{n}}(t) = c_{\bar{n}}^*(0) e^{iE_{\bar{n}}t/\hbar} c_{\bar{n}}(0) e^{-iE_{\bar{n}}t/\hbar} = |c_{\bar{n}}(0)|^2$$

Qualquer valor médio ou momento estatístico de  $H$  é constante.

Caso particular: Para um estado estacionário  $\psi_n$ ,

$$\psi(t) = c_n(0)e^{-iE_n t/\hbar}\psi_n$$

com densidade de probabilidade  $\psi^*\psi$  constante. Mais, para um observável  $A$  com valor próprio  $\alpha$  e estado próprio  $\psi_\alpha$ ,

$$P_\alpha(t) = |\langle \psi_\alpha | \psi(t) \rangle|^2 = e^{iE_n t/\hbar} e^{-iE_n t/\hbar} |\langle \psi_\alpha | \psi_n \rangle|^2 = |\langle \psi_\alpha | \psi_n \rangle|^2 = P_\alpha(0)$$

Todas as probabilidades de qualquer observável são constantes. São constantes os valores médios e momentos estatísticos.

- 1 Apresentação e Introdução
- 2 Complementos de matéria
- 3 Evolução no tempo**
  - A equação de Schrödinger
  - Evolução de valores médios**
  - Teorema do Virial
  - Relação de incerteza Tempo-Energia
  - Simetrias/Problemas
- 4 Formulário

## Evolução de valores médios

A equação de Schrödinger com  $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi$ , para qualquer  $\varphi$

$$i\hbar\langle\varphi|\frac{\partial\psi}{\partial t}\rangle = \langle\varphi|H\psi\rangle$$

conjugando,

$$-i\hbar\langle\frac{\partial\psi}{\partial t}|\varphi\rangle = \langle H\psi|\varphi\rangle$$

então ,

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

ou seja,

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\langle H\psi|A\psi\rangle - \langle\psi|AH\psi\rangle] + \left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle$$

mas como  $H$  é hermítico,

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle\psi|[H, A]\psi\rangle + \left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle$$

# Exemplos de evolução de valores médios

Da relação

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle + \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle$$

resulta, 
$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \left\langle \frac{i}{\hbar} [H, \hat{x}] \right\rangle = \left\langle \frac{i}{\hbar} \left[ \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x), \hat{x} \right] \right\rangle$$
 com,

$$[\hat{p}_x^2, \hat{x}] = \hat{p}_x [\hat{p}_x, \hat{x}] + [\hat{p}_x, \hat{x}] \hat{p}_x = -\hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x] - [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_x = -2i\hbar \hat{p}_x$$

pelo que,

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \left\langle \frac{p_x}{m} \right\rangle \quad \text{e, como } \frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, p_x] \rangle,$$

$$\frac{d\langle p_x \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$$

porque  $[V, p_x] = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x}$ . Teorema de Ehrenfest  $\left( \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \right)$ .

- 1 Apresentação e Introdução
- 2 Complementos de matéria
- 3 Evolução no tempo**
  - A equação de Schrödinger
  - Evolução de valores médios
  - Teorema do Virial**
  - Relação de incerteza Tempo-Energia
  - Simetrias/Problemas
- 4 Formulário

# Teorema do Virial e aplicações

Teorema, num estado estacionário,

$$\langle 2T \rangle = \langle \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V \rangle$$

ex 1:  $V = \frac{1}{2}kr^2$  e  $\vec{\nabla}r = \vec{e}_r$  pelo que  $\vec{\nabla}V = k\vec{r}$  e

$$\langle 2T \rangle = \langle \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V \rangle = \langle kr^2 \rangle = \langle 2V \rangle$$

ou seja,

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle$$

e ex 2:  $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$  pelo que  $\vec{\nabla}V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{e}_r}{r^2}$  e  $\vec{r} \cdot \vec{\nabla}V = -V$ ,

$$\langle T \rangle = \frac{\langle -V \rangle}{2}$$

# Demonstração do teorema do Virial

Da evolução no tempo,

$$\frac{d\langle \vec{r} \cdot \vec{p} \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \vec{r} \cdot \vec{p}] \rangle$$

mas  $[T, \vec{r} \cdot \vec{p}] = \sum_i [T, r_i p_i] = \sum_i (r_i [T, p_i] + [T, r_i] p_i) = \sum_i [T, r_i] p_i$  ou seja

$$[T, \vec{r} \cdot \vec{p}] = \sum_{ij} \left[ \frac{p_j^2}{2m}, r_i \right] p_i = \frac{1}{2m} \left( \sum_{ij} p_j [p_j, r_i] p_i + [p_j, r_i] p_j p_i \right) = \frac{-i\hbar}{m} \vec{p}^2 = -i\hbar 2T$$

e  $[V, \vec{r} \cdot \vec{p}] = \sum_i [V, r_i p_i] = \sum_i (r_i [V, p_i] + [V, r_i] p_i) = \sum_i r_i [V, p_i]$  e  $[V, p_i] = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial r_i}$ ,

$$[V, \vec{r} \cdot \vec{p}] = i\hbar \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V$$

pelo que, num estado estacionário,  $\frac{d\langle \vec{r} \cdot \vec{p} \rangle}{dt} = 0 = -i\hbar \left( \langle 2T \rangle - \langle \vec{r} \cdot \vec{\nabla} V \rangle \right)$ .

- 1 Apresentação e Introdução
- 2 Complementos de matéria
- 3 **Evolução no tempo**
  - A equação de Schrödinger
  - Evolução de valores médios
  - Teorema do Virial
  - **Relação de incerteza Tempo-Energia**
  - Simetrias/Problemas
- 4 Formulário

De modo análogo a  $\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$  também,

$$\sigma_E \sigma_t \geq \frac{\hbar}{2}$$

o problema consiste em definir  $\sigma_t$ . Por Mandelshtam-Tamm para um observável  $A$

$$\left| \frac{d\langle A \rangle}{dt} \right| = \frac{\sigma_A}{\sigma_t} = \left| \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle \right|$$

e

$$\sigma_E \sigma_A \geq \frac{1}{2} |\langle [H, A] \rangle| = \frac{\hbar}{2} \frac{\sigma_A}{\sigma_t}$$

- 1 Apresentação e Introdução
- 2 Complementos de matéria
- 3 **Evolução no tempo**
  - A equação de Schrödinger
  - Evolução de valores médios
  - Teorema do Virial
  - Relação de incerteza Tempo-Energia
  - **Simetrias/Problemas**
- 4 Formulário

- As leis de conservação são a informação mais fiável e com maior valor para sistemas em que não dominamos todas as interações ou são muito complexos de resolver.
- As leis de conservação resultam da invariância do sistema ( $H, \dots$ ) para simetrias externas.

Simetria	operador	Conservação	observável	cons.	não cons.
Translação	$U(\vec{r})$	Momento linear	$\vec{p}$	$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$	$V(\vec{r})$
Rotação	$R(\vec{n}\alpha)$	Momento Angular	$\vec{L}$	$V(r)$	$V(\vec{r})$
Evol. no tempo	$U(t)$	Energia	$H$	$V(\vec{r}, \vec{v})$	$V(\vec{r}, \vec{v}, t)$
Par. ( $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ )	$P$		$P_{\pm 1}$	$V( \vec{r} )$	$V(\vec{r})$
Inv. ( $t \rightarrow -t$ )	$T$		$T_{\pm 1}$		

# Simetrias internas

Simetria	operador	Conservação	mediador/
Conj. Carga	$C$		$C \pm 1$
Isospin forte	$I$	$(n, p) \dots$	$I^2, I_z$
Hipercarga f.	$Y$	hiperões..	$Y$
Gauge U(1)	$Q$	$q$	$\gamma$
Gauge SU(2)	$e, \nu_e$	isopin fraco	$Z, W^\pm$
Gauge SU(3)	$q_r, q_g, q_b$	sing. cor	$g_s$

## Problema 16

- Defina o operador da translação  $a$  ao longo do eixo  $xx$ ,  $U(a)$ , por,

$$U(a)\psi(x) = \psi(x - a).$$

Relacione a derivada  $\frac{\partial U(a)}{\partial a}$  com o operador quântico de momento linear  $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  e  $U(a)$ . Resolva a equação diferencial resultante para  $U(a)$ .

Por derivação

$$\begin{aligned} \frac{\partial U(a)}{\partial a} \psi(x) &= \frac{\partial \psi(x - a)}{\partial a} = \frac{\partial \psi(x - a)}{\partial(x - a)} \frac{\partial(x - a)}{\partial a} = \\ &= -\frac{\partial \psi(x - a)}{\partial(x - a)} \frac{\partial(x - a)}{\partial x} = -\frac{\partial \psi(x - a)}{\partial x} \end{aligned}$$

pelo que

$$\frac{\partial U(a)}{\partial a} \psi(x) = -\frac{\partial \psi(x - a)}{\partial x} = \frac{1}{i\hbar} p_x \psi(x - a) = \frac{1}{i\hbar} p_x U(a) \psi(x)$$

Assim, de,

$$U(a)\psi(x) = \psi(x - a)$$

resulta,

$$\frac{\partial U(a)}{\partial a} = \frac{p_x}{i\hbar} U(a)$$

que se integra como,

$$U(a) = Ae^{-i\frac{p_x}{\hbar}a}$$

e, como  $U(0) = \mathbb{1}$ , então  $A = \mathbb{1}$  e

$$U(a) = e^{-i\frac{p_x}{\hbar}a}$$

- Mostre que  $U(a)$  obtido é unitário, ou seja,  $\langle \psi | U(a) \phi \rangle = \langle U^{-1}(a) \psi | \phi \rangle$  e relacione  $\langle U \psi | U \phi \rangle$  com  $\langle \psi | \phi \rangle$  de modo genérico.

Como

$$\begin{aligned}\langle \phi | U(a) \psi \rangle &= \int \phi^*(x) U(a) \psi(x) dx = \int \phi^*(x) \psi(x - a) dx \\ &= \int \phi^*(x + a) \psi(x) dx = \int [U(-a) \phi(x)]^* \psi(x) dx\end{aligned}$$

então

$$\langle \phi | U(a) \psi \rangle = \langle U(-a) \phi | \psi \rangle$$

portanto com a definição geral de hermítico conjugado,  $\langle \phi | A \psi \rangle = \langle A^+ \phi | \psi \rangle$ ,

$$U(a)^+ = U(-a)$$

e também,

$$U(-a)U(a)\psi(x) = U(-a)\psi(x-a) = \psi((x-a) - (-a)) = \psi(x)$$

portanto

$$U(a)U^+(a) = U(a)U(-a) = \mathbb{1}$$

e  $U^+(a) = U^{-1}(a)$ . Daqui,

$$\langle U(a)\psi | U(a)\phi \rangle = \langle U^+(a)U(a)\psi | \phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle$$

que também se obtém por,

$$\langle U(a)\psi | U(a)\phi \rangle = \int \psi^*(x-a)\phi(x-a) dx = \int \psi^*(x)\phi(x) dx = \langle \psi | \phi \rangle$$

Ou ainda

$$U(a) = e^{-i\frac{p_x}{\hbar}a}$$

então como a operação  $A^+$  pode ser vista como  $A^{T*}$ ,

$$U^+(a) = \left( e^{-i\frac{p_x}{\hbar}a} \right)^+ = \left( \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( -\frac{i}{\hbar}a \right)^k p_x^k \right)^+$$

portanto

$$U(a)^+ = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( \frac{i}{\hbar}a \right)^k (p_x^+)^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left( \frac{i}{\hbar}a \right)^k p_x^k = e^{i\frac{p_x}{\hbar}a} = U(-a) = U^{-1}(a)$$

## Problema 18

- Defina o operador da rotação  $\alpha$  ao longo do eixo  $zz$ ,  $R(\alpha)$ , por,

$$R(\alpha)\psi(r, \theta, \varphi) = \psi(r, \theta, \varphi - \alpha).$$

Relacione a derivada  $\frac{\partial R(\alpha)}{\partial \alpha}$  com o operador quântico de momento angular  $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$  e  $R(\alpha)$ . Resolva a equação diferencial resultante para  $R(\alpha)$ .

Por derivação

$$\begin{aligned} \frac{\partial R(\alpha)}{\partial \alpha} \psi(r, \theta, \varphi) &= \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi - \alpha)}{\partial \alpha} = \frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi - \alpha)}{\partial(\varphi - \alpha)} \frac{\partial(\varphi - \alpha)}{\partial \alpha} \\ &= -\frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi - \alpha)}{\partial(\varphi - \alpha)} \frac{\partial(\varphi - \alpha)}{\partial \varphi} = -\frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi - \alpha)}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

pelo que

$$\frac{\partial R(\alpha)}{\partial \alpha} \psi(r, \theta, \varphi) = -\frac{\partial \psi(r, \theta, \varphi - \alpha)}{\partial \varphi} = \frac{1}{i\hbar} L_z \psi(r, \theta, \varphi - \alpha) = \frac{1}{i\hbar} \frac{1}{i\hbar} L_z R(\alpha) \psi(r, \theta, \varphi)$$

onde  $\psi(r, \theta, \varphi)$  é genérico, pelo que,

$$\frac{\partial R(\alpha)}{\partial \alpha} = \frac{L_z}{i\hbar} R(\alpha)$$

que se integra como,

$$R(\alpha) = A e^{-i \frac{L_z}{\hbar} \alpha}$$

e, como  $R(0) = \mathbb{1}$ , então  $A = \mathbb{1}$  e

$$R(\alpha) = e^{-i \frac{L_z}{\hbar} \alpha}$$

- Mostre que  $R(\alpha)$  obtido é unitário e relacione  $\langle R\psi|R\phi\rangle$  com  $\langle\psi|\phi\rangle$  de modo genérico.

Como

$$\begin{aligned}\langle\phi|R(\alpha)\psi\rangle &= \int \phi^*(r, \theta, \varphi)R(\alpha)\psi(r, \theta, \varphi) d\Omega = \int \phi^*(r, \theta, \varphi)\psi(r, \theta, \varphi - \alpha) d\Omega \\ &= \int \phi^*(r, \theta, \varphi + \alpha)\psi(r, \theta, \varphi) d\Omega = \int [R(-\alpha)\phi(r, \theta, \varphi)]^* \psi(r, \theta, \varphi) d\Omega\end{aligned}$$

então

$$\langle\phi|R(\alpha)\psi\rangle = \langle R(-\alpha)\phi|\psi\rangle$$

portanto

$$R(\alpha)^+ = R(-\alpha)$$

Partindo de,

$$R(\alpha)^+ = R(-\alpha)$$

e como,

$$R(-\alpha)R(\alpha)\psi(r, \theta, \varphi) = R(-\alpha)\psi(r, \theta, \varphi - \alpha) = \psi(r, \theta, (\varphi - \alpha) - (-\alpha)) = \psi(r, \theta, \varphi)$$

portanto

$$R(\alpha)R^+(\alpha) = R(\alpha)R(-\alpha) = \mathbb{1}$$

e  $R^+(\alpha) = R^{-1}(\alpha)$ . Daqui,

$$\langle R(\alpha)\psi | R(\alpha)\phi \rangle = \langle R^+(\alpha)R(\alpha)\psi | \phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle$$

que também se obtém por,

$$\langle R(\alpha)\psi | R(\alpha)\phi \rangle = \int \psi^*(r, \theta, \varphi - \alpha)\phi(r, \theta, \varphi - \alpha) d\Omega = \int \psi^*(r, \theta, \varphi)\phi(r, \theta, \varphi) d\Omega = \langle \psi | \phi \rangle$$

- Das seguintes simetrias diga quais as que mudam o tipo de partícula descrita pelo estado (simetrias internas):
  - 1 Translação
  - 2 Rotação
  - 3 Translação no tempo
  - 4 Rotação de cor nos quarks
  - 5 Paridade
  - 6 Rotação de isospin fraco
  - 7 Inversão no tempo
  - 8 Conjugação de Carga
- 4) 6) 8)

- $e^{i\theta} = \cos(\theta) + i \sin(\theta)$
- $\sin(\alpha + \beta) = \sin(\alpha) \cos(\beta) + \cos(\alpha) \sin(\beta)$
- $\cos(\alpha + \beta) = \cos(\alpha) \cos(\beta) - \sin(\alpha) \sin(\beta)$
- Função de onda  $\psi(x, y, z; t)$
- $\langle \phi | \psi \rangle = \int \phi^* \psi dx dy dz$
- $\|\psi\|^2 = \int \psi^* \psi dx dy dz$
- Hermit.  $\langle \phi | A\psi \rangle = \langle A\phi | \psi \rangle$

- $A|\psi_\lambda\rangle = \lambda|\psi_\lambda\rangle$
- $|\psi\rangle = \sum_\lambda c_\lambda |\psi_\lambda\rangle$
- $\rho(\lambda) = |\langle\psi_\lambda|\psi\rangle|^2 / \langle\psi|\psi\rangle$
- $\langle A \rangle = \int \psi(x)^* A \psi(x) dx$
- $\sigma_A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle}$
- $\sigma_x \sigma_p \geq \hbar/2$
- $\sigma_A \sigma_B \geq \frac{|\langle [A, B] \rangle|}{2}$
- $\sigma_E \sigma_t \geq \frac{\hbar}{2}$

- De Broglie  $\lambda_B = 2\pi\hbar/p$
- $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
- $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$
- $\vec{p} = \hbar \vec{k}$
- $|\psi_{\vec{k}}\rangle = \mathcal{N} e^{-i\vec{k}\vec{r}}$
- $H = \frac{p^2}{2m} + V(x, p)$
- $H\psi_E(\dots) = E\psi_E(\dots)$
- $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$

- Caixa:

- $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l_x}} \sin\left(n\pi \frac{x}{l_x}\right)$

- $E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ml_x^2} \quad n = 1, \dots$

- Osc. Har.  $V(x) = cx^2/2$

- $\omega = \sqrt{\frac{c}{m}} \quad l = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$

- $h_0(x) = \frac{1}{(\pi l^2)^{1/4}} e^{-\frac{x^2}{2l^2}}$

- $h_1(x) = \frac{2x/l}{(4\pi l^2)^{1/4}} e^{-\frac{x^2}{2l^2}}$

- $h_2(x) = \frac{2(x/l)^2 - 1}{(4\pi l^2)^{1/4}} e^{-\frac{x^2}{2l^2}}$

- $h_3(x) = \frac{2(x/l)^3 - 3x/l}{(9\pi l^2)^{1/4}} e^{-\frac{x^2}{2l^2}}$

- $E_n = \frac{1+2n}{2} \hbar\omega \quad n = 0, \dots$

- $\vec{L} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}$

- $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}; \quad L_{\pm} = L_x \pm iL_y$

- $L_z Y_l^m = m\hbar Y_l^m \quad m = -l \dots l$

- $L^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m$

- $L_{\pm} Y_l^m = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} \hbar Y_l^{m\pm 1}$

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

- $rY_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z$

- $rY_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (x \pm iy)$

- $r^2 Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (2z^2 - x^2 - y^2)$

- $r^2 Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{5}{8\pi}} z(x \pm iy)$

- $r^2 Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (x \pm iy)^2$

- $x = r \sin(\theta) \cos(\varphi)$   
 $y = r \sin(\theta) \sin(\varphi)$   
 $z = r \cos(\theta)$
- $V(r) = -\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r}$
- $\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$
- $E_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2 n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$
- $R_{10} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$
- $R_{20} = \frac{2-r/a_0}{2\sqrt{2a_0^3}} e^{-\frac{r}{2a_0}}$
- $R_{21} = \frac{r/a_0}{2\sqrt{6a_0^3}} e^{-\frac{r}{2a_0}}$
- $V_Y = -C_Y \frac{e^{-\frac{m_B c^2}{\hbar c} r}}{r}$  Yukawa
- $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle + \langle \frac{\partial A}{\partial t} \rangle$

- $\hbar = 1.054571 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
- $\hbar = 6.58120 \dots \times 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s}$
- $m_e = 9.109383 \dots \times 10^{-31} \text{ kg}$
- $c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m/s}$
- $1 \text{ eV} \approx 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$
- $m_e c^2 \approx 511 \times 10^3 \text{ eV}$
- $e = 1.60217 \dots \times 10^{-19} \text{ C}$

- $m_p c^2 = 938 \times 10^6 \text{ eV}$
- $\epsilon_0 = 8.8541 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$
- $\hbar c = 197.327 \text{ eV}\cdot\text{nm}$
- $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{\hbar c}{137.036}$
- $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0.0529 \text{ nm}$
- $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$  ;  $\text{Fm} = 10^{-15} \text{ m}$
- $k_B = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

- $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx = |a|\sqrt{\pi}$
- $\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1} e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx = 0$
- $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx = \frac{a^3}{2}\sqrt{\pi}$
- $\int_0^{\infty} r^n e^{-\frac{r}{a}} dr = n! a^{n+1} \quad a > 0$
- $1 \text{ eV} \cdot \text{nm} = 1 \text{ MeV} \cdot \text{Fm}$
- $E_\gamma = \hbar\omega$  ,  $\omega = 2\pi f$  e  $c = \lambda f$