

Mecânica Quântica — 7600022

Momento angular

I. MOMENTO ANGULAR

Por analogia com a mecânica clássica, define-se o momento angular quântico pela expressão

$$\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}, \quad (1)$$

onde \vec{R} e \vec{P} são operadores, que correspondem às grandezas físicas posição e momento em três dimensões, isto é,

$$\vec{R} = X\hat{i} + Y\hat{j} + Z\hat{k}, \quad (2)$$

e

$$\vec{P} = P_x\hat{i} + P_y\hat{j} + P_z\hat{k}. \quad (3)$$

O produto vetorial na Eq. (1) segue as regras da Geometria Analítica. Assim, por exemplo,

$$L_z = XP_y - YP_x. \quad (4)$$

As demais componentes podem ser obtidas da Eq. (4) por permutação cíclica:

$$L_x = YP_z - ZP_y, \quad (5)$$

ou se permutarmos ciclicamente mais uma vez:

$$L_y = ZP_x - XP_z. \quad (6)$$

II. REGRAS DE COMUTAÇÃO

Antes de mais nada, precisamos saber se os componentes do vetor \vec{L} comutam entre si. Para isso, calculamos o comutador

$$[L_z, L_x] = [XP_y - YP_x, YP_z - ZP_y], \quad (7)$$

por exemplo.

Expandido o lado direito, vemos que

$$[L_z, L_x] = [XP_y, YP_z] - [XP_y, ZP_y] - [YP_x, YP_z] + [YP_x, ZP_y]. \quad (8)$$

Para calcular o lado direito da Eq. (8), basta observar que

$$[X, P_x] = [Y, P_y] = [Z, P_z] = i\hbar, \quad (9)$$

e que os demais comutadores, tais como $[X, P_y]$, são nulos. Segue então que

$$[L_z, L_x] = X[P_y, Y]P_z + P_x[Y, P_y]Z, \quad (10)$$

ou seja

$$[L_z, L_x] = -i\hbar XP_z + iZ\hbar P_x, \quad (11)$$

e assim vemos que

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y. \quad (12)$$

Duas permutações cíclicas sucessivas agora mostram que

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad (13)$$

e

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x. \quad (14)$$

III. MÓDULO DO MOMENTO ANGULAR

Ainda acompanhando a mecânica clássica, podemos agora definir o operador módulo ao quadrado do momento angular:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2. \quad (15)$$

Esse operador é importante porque comuta com L_x , L_y e L_z , conforme o seguinte cálculo, para L_z por exemplo, mostra:

$$[L^2, L_z] = [L_x^2, L_z] + [L_y^2, L_z], \quad (16)$$

visto que L_z comuta com L_z^2 .

Vejamus quanto vale o primeiro termo à direita na Eq. (16):

$$[L_x^2, L_z] = L_x^2 L_z - L_z L_x^2, \quad (17)$$

o que equivale a

$$[L_x^2, L_z] = L_x^2 L_z - L_x L_z L_x + L_x L_z L_x - L_z L_x^2, \quad (18)$$

onde somamos e subtraímos $L_x L_z L_x$ ao lado direito.

A Eq. (18) pode ser reescrita na forma

$$[L_x^2, L_z] = L_x [L_x, L_z] + [L_x, L_z] L_x, \quad (19)$$

ou com ajuda da Eq. (12),

$$[L_x^2, L_z] = -i\hbar L_x L_y - i\hbar L_y L_x. \quad (20)$$

De forma análoga, podemos calcular o segundo comutador no lado direito da Eq. (16). Resulta que

$$[L_y^2, L_z] = i\hbar L_y L_x + i\hbar L_x L_y. \quad (21)$$

Somamos agora, membro a membro, as Eqs. (20) e (21) para ver que

$$[L_x^2, L_z] + [L_y^2, L_z] = 0, \quad (22)$$

e assim a Eq. (16) mostra que

$$[L^2, L_z] = 0. \quad (23)$$

Uma vez que L^2 não muda sob permutação cíclica, a Eq. (23) mostra que

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0. \quad (24)$$

IV. OS OPERADORES DE LEVANTAMENTO E ABAIXAMENTO

Assim como no tratamento do Hamiltoniano do oscilador harmônico os operadores a e a^\dagger se mostraram mais convenientes do que X e P . preferimos aqui trabalhar com os operadores

$$L_+ = L_x + iL_y, \quad (25)$$

e

$$L_- = L_x - iL_y, \quad (26)$$

Uma vez que L_x e L_y , que representam grandezas físicas, são operadores Hermitianos, o operador L_- é o conjugado Hermitiano de L_+ . Poderia, portanto, ser denotado L_+^\dagger . É convenção universal, entretanto, escrever L_- .

Por razões que encontraremos abaixo, o operador L_- é conhecido como *operador de abaixamento* e L_+ como *operador de levantamento*. Assim como L_x e L_y , os operadores de abaixamento e levantamento comutam com L^2 . Eles não comutam entre si, como mostra a seguinte derivação.

$$[L_+, L_-] = [L_x, L_x] - i[L_x, L_y] + i[L_y, L_x] + [L_y, L_y]. \quad (27)$$

O primeiro e o último termos à direita na Eq. (27) são nulos, e os demais são obtidos da Eq. (13). Vemos assim que

$$[L_+, L_-] = 2\hbar L_z. \quad (28)$$

Álgebra igualmente simples mostra que

$$[L_z, L_+] = \hbar L_+ \quad (29)$$

e

$$[L_z, L_-] = -\hbar L_- \quad (30)$$

V. O QUARTETO DE OPERADORES

Dado que L_+ e L_- são combinações lineares de L_x e L_y , podemos trabalhar com L_+ e L_- em lugar de L_x e L_y . De fato, L_x e L_y podem ser obtidos, diretamente, de L_+ e L_- . Se somarmos, membro a membro, as Eqs. (25) e (26), veremos que

$$L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-), \quad (31)$$

e se subtrairmos uma da outra, veremos que

$$L_y = \frac{1}{2i}(L_+ - L_-), \quad (32)$$

Além disso, já sabemos que

$$[L^2, L_+] = [L^2, L_-] = [L^2, L_z] = 0. \quad (33)$$

Queremos agora deixar de lado os operadores L_x e L_y para trabalhar com L_+ , L_- , L_z e L^2 — um quarteto de operadores. Falta apenas relacionar L^2 com os outros três membros do quarteto. Para tanto, basta observar que

$$L_+L_- = (L_x + iL_y)(L_x - iL_y), \quad (34)$$

ou seja

$$L_+L_- = L_x^2 - iL_xL_y + iL_yL_x + L_y^2. \quad (35)$$

A soma dos segundo com o terceiro termos à direita na Eq. (35) é proporcional ao comutador de L_x com L_y , dado pela Eq. (13). A igualdade portanto se reduz à expressão

$$L_+L_- = L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z. \quad (36)$$

Um cálculo muito parecido mostra que

$$L_-L_+ = L_x^2 + L_y^2 - \hbar L_z. \quad (37)$$

Somadas as Eqs. (34) e (35), vemos

$$L_+L_- + L_-L_+ = 2(L_x^2 + L_y^2), \quad (38)$$

e daí obtemos a desejada expressão para L^2 em função de L_+ , L_- e L_z :

$$L^2 = \frac{L_+L_- + L_-L_+}{2} + L_z^2. \quad (39)$$

Sempre que for mais conveniente, poderemos empregar a seguinte igualdade alternativa, extraída da Eq. (34):

$$L^2 = L_+L_- + L_z^2 - \hbar L_z, \quad (40)$$

ou a expressão equivalente extraída da Eq. (37):

$$L^2 = L_-L_+ + L_z^2 + \hbar L_z, \quad (41)$$

VI. OS AUTOESTADOS

A Tabela I compara as relações entre os operadores do oscilador harmônico com as do momento angular. A analogia entre os dois conjuntos de igualdade sugere que apliquemos ao momento angular o procedimento que diagonaliza o oscilador harmônico.

Oscilador	Momento angular
$H = \bar{P}^2 + \bar{X}^2$	$\bar{L}^2 - \bar{L}_z^2 = \bar{L}_x^2 + \bar{L}_y^2$
$[\bar{X}, \bar{P}] = i$	$[\bar{L}_x, \bar{L}_y] = i\bar{L}_z$
$a = \bar{X} + i\bar{P}$	$\bar{L}_+ = \bar{L}_x + i\bar{L}_y$
$a^\dagger = \bar{X} - i\bar{P}$	$\bar{L}_- = \bar{L}_x - i\bar{L}_y$
$[a, a^\dagger] = 1$	$[\bar{L}_+, \bar{L}_-] = 2\bar{L}_z$
$H = \frac{a^\dagger a + a a^\dagger}{2}$	$\bar{L}^2 - \bar{L}_z^2 = \frac{\bar{L}_- \bar{L}_+ + \bar{L}_+ \bar{L}_-}{2}$
$H = a^\dagger a + \frac{1}{2}$	$\bar{L}^2 - \bar{L}_z^2 = \bar{L}_- \bar{L}_+ + \bar{L}_z$
$H = a a^\dagger - \frac{1}{2}$	$\bar{L}^2 - \bar{L}_z^2 = \bar{L}_+ \bar{L}_- - \bar{L}_z$
$a n\rangle = \sqrt{n} n-1\rangle$	$\bar{L}_+ \lambda, \mu\rangle = \sqrt{\lambda - \mu(\mu+1)} \lambda, \mu+1\rangle$
$a^\dagger n\rangle = \sqrt{n+1} n+1\rangle$	$\bar{L}_- \lambda, \mu\rangle = \sqrt{\lambda - \mu(\mu-1)} \lambda, \mu-1\rangle$

Tabela I Analogia entre os operadores do oscilador harmônico e os do momento angular. Para acentuar a semelhança, os operadores adimensionais $\bar{P} = P\sqrt{2m\hbar\omega}$ e $\bar{X} = X\sqrt{m\omega/2\hbar}$ foram introduzidos, em substituição a P e X , e o operador adimensional $\bar{L} = \vec{L}/\hbar$ foi introduzido, em substituição a L .

Uma vez que os operadores L^2 e L_z comutam, podemos encontrar estados que sejam ao mesmo tempo auto-estados de L^2 e de L_z . Vamos denotar esses estados por $|\lambda, \mu\rangle$, para associar cada um deles aos autovalores de L^2 e de L_z . Mais explicitamente, os auto-estados são estados normalizados tais que

$$L^2|\lambda, \mu\rangle = \hbar^2\lambda|\lambda, \mu\rangle, \quad (42)$$

e

$$L_z|\lambda, \mu\rangle = \hbar\mu|\lambda, \mu\rangle. \quad (43)$$

Os fatores \hbar^2 e \hbar foram introduzidos à direita nas Eqs. (42) e (43) porque L^2 e L_z têm dimensões de \hbar^2 e \hbar , respectivamente. Assim, λ e μ são números adimensionais.

Quando estudamos o oscilador harmônico, vimos que, se $|n\rangle$ for auto-estado de H , o estado $a^\dagger|n\rangle$ também é auto-estado. Por analogia queremos mostrar que $L_+|\lambda, \mu\rangle$ é auto-estado de L^2 e de L_z . Para isso, vamos calcular $L^2L_+|\lambda, \mu\rangle$ e, depois, $L_zL_+|\lambda, \mu\rangle$. Uma vez que L^2 e L_+ comutam, temos que

$$L^2L_+|\lambda, \mu\rangle = L_+L^2|\lambda, \mu\rangle, \quad (44)$$

ou seja

$$L^2L_+|\lambda, \mu\rangle = \hbar^2\lambda L_+|\lambda, \mu\rangle. \quad (45)$$

Vemos da Eq. (45) que $L_+|\lambda, \mu\rangle$ é auto-estado de L^2 , com autovalor $\hbar^2\lambda$. Assim, $|\lambda, \mu\rangle$ e $L_+|\lambda, \mu\rangle$ são auto-estados de L^2 com o mesmo autovalor. Dizemos que são auto-estados *degenerados*.

Vamos ver, agora, o operador L_z . Da Eq. (29) segue que

$$L_zL_+|\lambda, \mu\rangle = L_+L_z|\lambda, \mu\rangle + \hbar L_+|\lambda, \mu\rangle, \quad (46)$$

e dado que $L_z|\lambda, \mu\rangle = \hbar\mu|\lambda, \mu\rangle$, vemos que

$$L_zL_+|\lambda, \mu\rangle = \hbar(\mu+1)L_+|\lambda, \mu\rangle. \quad (47)$$

A Eq. (47) mostra que $L_+|\lambda, \mu\rangle$ é auto-estado de L_z com autovalor $\hbar(\mu + 1)$, maior do que o autovalor $\hbar\mu$ do auto-estado $|\lambda, \mu\rangle$. De forma análoga, podemos mostrar que

$$L_z L_-|\lambda, \mu\rangle = \hbar(\mu - 1)L_-|\lambda, \mu\rangle, \quad (48)$$

ou seja, que $L_-|\lambda, \mu\rangle$ é auto-estado de L_z com autovalor $\hbar(\mu - 1)$. São essas propriedades que dão nome aos operadores L_+ e L_- : o operador de levantamento realça e o operador de abaixamento reduz o auto-valor de L_z .

A. As normas

Conforme nossa definição, os auto-estados $|\lambda, \mu\rangle$ são normalizados. Não sabemos, porém, se os estados $L_+|\lambda, \mu\rangle$ e $L_-|\lambda, \mu\rangle$ são normalizados. Para encontrar as normas, vamos executar um cálculo relativamente simples. Da Eq. (40), vemos que

$$L_+ L_-|\lambda, \mu\rangle = L^2|\lambda, \mu\rangle - L_z^2|\lambda, \mu\rangle + \hbar L_z|\lambda, \mu\rangle. \quad (49)$$

Uma vez que o estado $|\lambda, \mu\rangle$ é auto-estado de L^2 e de L_z , o lado direito da Eq. (49) pode ser simplificado, e resulta que

$$L_+ L_-|\lambda, \mu\rangle = \hbar^2(\lambda - \mu^2 + \mu)|\lambda, \mu\rangle. \quad (50)$$

Podemos agora multiplicar os dois lados da Eq. (50) por $\langle\lambda, \mu|$, para obter a igualdade

$$\langle\lambda, \mu|L_+ L_-|\lambda, \mu\rangle = \hbar^2(\lambda - \mu^2 + \mu)\langle\lambda, \mu|\lambda, \mu\rangle. \quad (51)$$

O produto escalar $\langle\lambda, \mu|\lambda, \mu\rangle$ é unitário, visto que $|\lambda, \mu\rangle$ é normalizado. O elemento de matriz do lado esquerdo da Eq. (51), por outro lado, é a norma de $L_-|\lambda, \mu\rangle$. Podemos portanto reescrever a igualdade na forma

$$\|L_-|\lambda, \mu\rangle\| = \hbar\sqrt{\lambda - \mu(\mu - 1)}. \quad (52)$$

Por outro lado, podemos ver da Eq. (41) que

$$L_- L_+|\lambda, \mu\rangle = L^2|\lambda, \mu\rangle - L_z^2|\lambda, \mu\rangle - \hbar L_z|\lambda, \mu\rangle, \quad (53)$$

e sequência análoga à que conduziu à Eq. (52) mostra que

$$\|L_+|\lambda, \mu\rangle\| = \hbar\sqrt{\lambda - \mu(\mu + 1)}. \quad (54)$$

Em resumo, vemos que

$$L_-|\lambda, \mu\rangle = \hbar\sqrt{\lambda - \mu(\mu - 1)}|\lambda, \mu - 1\rangle \quad (55)$$

e

$$L_+|\lambda, \mu\rangle = \hbar\sqrt{\lambda - \mu(\mu + 1)}|\lambda, \mu + 1\rangle. \quad (56)$$

VII. OS AUTOVALORES

Como ilustração, a Fig. 1 mostra os quadrados das normas de $L_-|\lambda, \mu\rangle$ e $L_+|\lambda, \mu\rangle$, dadas pelas Eqs. (52) e (54), respectivamente, em função do autovalor μ , para $\lambda = 30$. Vejamos, por exemplo, a parábola laranja, que mostra $\|L_-|\lambda, \mu\rangle\|^2$. O ponto inicial é o quadrado da norma de $L_-|\lambda, 2\rangle$. Dele sai uma seta indicando o sentido da progressão quando se aplicam, sucessivamente os operadores L_+ , $(L_+)^2$, $(L_+)^3$ etc., a $|\lambda, \mu\rangle$. A cada aplicação de L_+ , o autovalor μ diminui de uma unidade. Na figura, cada aplicação corresponde a avançar de um círculo sobre a curva para o próximo, mais à esquerda. A norma inicialmente cresce, enquanto μ é positivo, mas depois, para $\mu < 0$, passa a diminuir. Depois de alguns passos, o quadrado da norma tende a ser tornar negativo, o que seria absurdo.

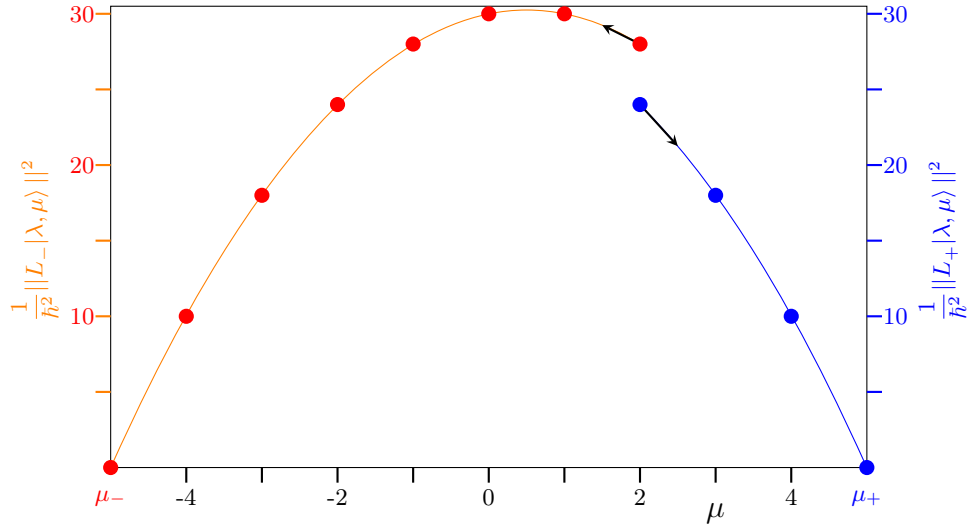


Figura 1 Evolução das normas à medida que os operadores L_+ e L_- são aplicados, sucessivamente, a um auto-estado inicial $|\lambda, \mu\rangle$. A curva azul mostra o quadrado da norma de $(L_+)^n|\lambda, \mu\rangle$ e a curva laranja, o quadrado da norma de $(L_-)^n|\lambda, \mu\rangle$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) em função do auto-valor μ . A azul alcança o eixo horizontal quando $\mu = \mu_-$ e a laranja, quando $\mu = \mu_+$.

Para que o quadrado não se torne negativo, os autovalores λ e μ têm de ser tais que cada norma seja exatamente zero num dado passo da evolução. Significa que para um certo valor μ_- do autovalor μ , a norma tem de ser nula, isto é, da Eq. (52),

$$\lambda = \mu_-^2 - \mu_- . \quad (57)$$

Podemos agora aplicar a mesma linha de pensamento à curva azul na Fig. 1. Resulta que

$$\lambda = \mu_+^2 + \mu_+ . \quad (58)$$

Como o autovalor λ é o mesmo, podemos igualar os lados direitos das Eqs. (57) e (58), para obter a igualdade

$$\mu_+^2 + \mu_+ = \mu_-^2 - \mu_- . \quad (59)$$

Como a Fig. 1 mostra, entretanto, a diferença entre μ_+ e μ_- é a soma do número de passos ao longo da curva laranja com o número de passos ao longo da azul. A diferença $\mu_+ - \mu_-$ é portanto um número inteiro, que chamaremos de k . Temos então que

$$\mu_- = \mu_+ - k . \quad (60)$$

Substituímos então o lado direito da Eq. (60) no lugar de μ_- , na Eq. (59). Resulta que

$$\mu_+^2 + \mu_+ = \mu_+^2 - 2k\mu_+ + k^2 - \mu_+ + k , \quad (61)$$

e simplificação mostra que

$$2\mu_+(1 + k) = k(1 + k) , \quad (62)$$

ou seja,

$$\mu_+ = \frac{k}{2} , \quad (63)$$

e da Eq. (60) vemos que

$$\mu_- = -\frac{k}{2} . \quad (64)$$

Uma vez que k é um número inteiro não-negativo ($k = 0, 1, \dots$), vemos que μ_+ , o maior valor que μ pode tomar, tem de ser um múltiplo positivo de $1/2$. Veremos mais adiante que a definição do momento angular, Eq. (1), somente permite valores inteiros para $k/2$, mas que valores *semi-inteiros* ($1/2, 3/2, \dots$) também são possíveis quando se trata de spin.

No contexto desta discussão, que se refere apenas ao momento angular, vamos desde já admitir que $k/2$ é um inteiro, que chamaremos de ℓ para seguir notação tradicional. Assim, as Eqs. (63) e (64) se reduzem à forma

$$\mu_+ = \ell \quad (\ell = 0, 1, 2, \dots), \quad (65)$$

e

$$\mu_- = -\ell. \quad (66)$$

Dado um ℓ , seja qual for o valor inicial de μ , poderemos caminhar para a direita, como na curva azul da Fig. 1, por sucessivas aplicações de L_+ até alcançar o autovalor $\mu_+ = \ell$, que anula a norma de $L_+|\lambda, \mu\rangle$ e assim interrompe o processo. E se caminhar para a esquerda, por sucessivas aplicações de L_- , chegaremos ao autovalor $\mu_- = -\ell$, que anula a norma de $L_-|\lambda, \mu\rangle$ e interrompe a progressão. Podemos concluir que todos os autovalores μ permitidos são inteiros e estão entre $-\ell$ e ℓ .

Para lembrar que são inteiros, é tradicional denotar os autovalores de L_z pela letra m . Dado ℓ , temos portanto que

$$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell, \quad (67)$$

num total de $2\ell + 1$ valores.

O inteiro ℓ determina o autovalor λ do operador L^2 . Uma vez que $\mu_+ = \ell$, da Eq. (58) vemos que

$$\lambda = \ell(\ell + 1). \quad (68)$$

A mesma conclusão pode ser extraída da Eq. (57), já que $\mu_- = -\ell$.

Em resumo, o momento angular é quantizado. Na Mecânica Clássica, o momento angular pode ter quaisquer componentes L_x , L_y e L_z , que são determinadas pelas condições iniciais. Já na Mecânica Quântica, somente o módulo e uma das componentes do momento angular podem ser definidos simultaneamente. Escolhemos definir o módulo e a componente L_z . Com isso, temos que o módulo pode tomar o valor $\hbar^2\ell(\ell + 1)$, onde ℓ pode ser $0, 1, 2, \dots$. Dado um módulo, o inteiro ℓ fica determinado. Se o módulo for $6\hbar^2$, por exemplo, $\ell = 2$.

Encontrado ℓ , ficam definidos os autovalores que L_z pode tomar. Estes são iguais a $\hbar m$, onde m é um inteiro entre $-\ell$ e ℓ , inclusive os extremos. A Tabela mostra os valores que m pode tomar para os cinco menores autovalores de L^2 . Também indicadas são a degenerescência do autovalor de L^2 , isto é, o número $g = 2\ell + 1$ de autovalores que m pode tomar para cada ℓ e a *notação espectral*, isto é, a letra latina empregada para designar cada ℓ . Os estados com $\ell = 0$ são chamados de s , os com $\ell = 1$, de p , os com $\ell = 2$, de d , os com $\ell = 3$ de f e daí por diante em ordem alfabética.

$\ell(\ell + 1)$	ℓ	m	g	NE
0	0	0	1	s
2	1	-1 0 1	3	p
6	2	-2 -1 0 1 2	5	d
12	3	-3 -2 -1 0 1 2 3	7	f
20	4	-4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4	9	g

Tabela II Cinco menores autovalores de L^2 e os autovalores de L_z em cada caso. A letra g denota a degenerescência do autovalor de L^2 e NE indica a notação espectral a ele associada.

Uma vez que o número inteiro ℓ determina tanto os possíveis autovalores $m\hbar$ de L_z como o autovalor $\ell(\ell + 1)\hbar^2$ de L^2 , é mais prático escrever $|\ell, m\rangle$ (em lugar de $|\lambda; \mu\rangle$) para denotar os $2\ell + 1$ autoestados de L^2 e L_z . Nessa notação, as Eqs. (42) e (43) se escrevem

$$L^2|\ell, m\rangle = \hbar^2\ell(\ell + 1)|\ell, m\rangle \quad (\ell = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots) \quad (69)$$

e

$$L_z|\ell, m\rangle = \hbar m|\ell, m\rangle \quad (m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell), \quad (70)$$

e as Eqs. (55) e (56) se escrevem nas formas

$$L_-|\ell, m\rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}|\ell, m-1\rangle \quad (71)$$

e

$$L_+|\ell, m\rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}|\ell, m+1\rangle, \quad (72)$$

respectivamente.

VIII. COORDENADAS ESFÉRICAS

Já vimos, na Seção I, como as componentes do momento angular se expressam em coordenadas cartesianas. Na prática, porém, o momento angular se torna útil quando o potencial depende somente da distância r à origem. No Hamiltoniano do átomo de hidrogênio, por exemplo, o potencial é $-e^2/r$, onde e é a carga eletrônica. Assim, desejamos escrever os operadores L^2 , L_z , L_+ e L_- em coordenadas esféricas.

Vejamos L_+ , como exemplo. Em coordenadas cartesianas, ele pode ser obtido da Eq. (25):

$$L_+ = YP_z - ZP_y + i(ZP_x - XP_z), \quad (73)$$

ou se juntarmos os termos proporcionais a P_z e a Z no lado direito,

$$L_+ = -i(X + iY)P_z + iZ(P_x + iP_y). \quad (74)$$

Para passar a coordenadas cartesianas, lembramos agora que

$$x = r \operatorname{sen}(\theta) \cos(\varphi) \quad (75)$$

$$y = r \operatorname{sen}(\theta) \operatorname{sen}(\varphi) \quad (76)$$

$$z = r \cos(\theta), \quad (77)$$

ou na forma inversa,

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (78)$$

$$\tan(\theta) = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (79)$$

$$\tan(\varphi) = \frac{y}{x} \quad (80)$$

Precisaremos também das derivadas parciais. Por exemplo, precisaremos de $\partial r/\partial x$, que pode ser obtida da Eq. (78):

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (81)$$

O denominador do lado direito da Eq. (81) é a coordenada r . O numerador pode ser reescrito em termos de r , θ e φ a partir da Eq. (75). O resultado é

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \operatorname{sen}(\theta) \cos(\varphi). \quad (82)$$

De maneira análoga, encontramos as demais derivadas parciais:

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \text{sen}(\theta) \text{sen}(\varphi) \quad (83)$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos(\theta) \quad (84)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \cos(\theta) \frac{\cos(\varphi)}{r} \quad (85)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \cos(\theta) \frac{\text{sen}(\varphi)}{r} \quad (86)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\text{sen}(\theta)}{r} \quad (87)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\text{sen}(\varphi)}{r \text{sen}(\theta)} \quad (88)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos(\varphi)}{r \text{sen}(\theta)} \quad (89)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0. \quad (90)$$

Podemos agora voltar à Eq. (74). Em coordenadas esféricas, o fator $X + iY$ tem uma expressão simples:

$$x + iy = r \text{sen}(\theta) e^{i\varphi}, \quad (91)$$

e o momento P_z , a expressão

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (92)$$

ou, com ajuda das Eqs. (84), (87) e (90),

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\hbar}{i} \left(\cos(\theta) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\text{sen}(\theta)}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right). \quad (93)$$

Sabemos que $Z = r \cos(\theta)$. Precisamos agora obter uma expressão para $P_x + iP_y$. Teremos de calcular, portanto,

$$\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) = \frac{\hbar}{i} \left(\left(\frac{\partial r}{\partial x} + i \frac{\partial r}{\partial y} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} + i \frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} + i \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (94)$$

As Eqs. (82), (83), (85), (86), (88) e (89) convertem o lado direito na forma

$$\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) = \frac{\hbar}{i} \left(\text{sen}(\theta) e^{i\varphi} \frac{\partial}{\partial r} + \cos(\theta) \frac{e^{i\varphi}}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{ie^{i\varphi}}{r \text{sen}(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (95)$$

Podemos finalmente multiplicar o lado direito da Eq. (91) pelo da Eq. (93) e subtrair do resultado o produto do lado direito da Eq. (77) pelo da Eq. (95), para calcular $-i(X + iY)P_z + iZ(P_x + iP_y)$ e obter a expressão que queremos. Os termos proporcionais a $\partial/\partial r$ se cancelam, e o resultado é

$$L_+ = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (96)$$

Procedimentos semelhantes mostram que

$$L_- = -\hbar e^{-i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \quad (97)$$

e

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (98)$$

IX. HARMÔNICOS ESFÉRICOS

Podemos agora encontrar a dependência espacial dos auto-estados de L^2 e L_z . Para isso, dispomos de duas igualdades: a Eq. (70) e a (56) [ou a Eq. (71), que é equivalente]. Vamos empregar o método da separação de variáveis, isto é, supor que cada auto-estado possa ser escrito na forma $R_{\ell,m}(r)\Theta_{\ell,m}(\theta)\Phi_{\ell,m}(\varphi)$ com funções R , Θ e Φ a serem determinadas. Com essa suposição, a Eq. (70) assume a forma

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\Phi_{\ell,m}}{d\varphi} = \hbar m \Phi_{\ell,m}(\varphi), \quad (99)$$

visto que nem R nem Θ dependem da variável φ .

A solução da Eq. (99) é velha conhecida: a função cuja derivada é ela mesma é a exponencial. Assim vemos que

$$\Phi_{\ell,m}(\varphi) = e^{im\varphi}. \quad (100)$$

Nessa igualdade, deixamos de introduzir uma constante, porque Φ é apenas uma das três funções cujo produto dá o auto-estado de L^2 e L_z . Absorveremos a constante na função $\Theta_{\ell,m}(\theta)$.

Da Eq. (100), vemos que Φ é independente de ℓ e pode portanto ser denotada Φ_m . Uma vez que $\Phi_m(\varphi = 0)$ deve coincidir com $\Phi_m(\varphi = 2\pi)$, a Eq. (100) também mostra que m deve ser um número inteiro. Assim, concluímos que ℓ tem de ser inteiro, o que nos força a abandonar as soluções $\ell = 1/2, 3/2, \dots$ encontradas antes. Como já mencionado antes, estas últimas somente se tornam importantes quando se trata do spin.

Passamos agora a procurar a função $\Theta_{\ell,m}(\theta)$. Para isso, recorreremos à Eq. (72) com $m = \ell$. Nesse caso, o lado direito da equação se anula, e temos que

$$L_+|\ell, \ell\rangle = 0. \quad (101)$$

Em coordenadas esféricas, essa igualdade se reduz à equação

$$\hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \Theta_{\ell,\ell}(\theta) \Phi_{\ell}(\varphi) = 0, \quad (102)$$

depois de dividirmos os dois lados pela função $R_{\ell,\ell}(r)$, que independe de θ e r e não é, portanto, afetada pelo operador L_+ .

Uma vez que $\Theta_{\ell,\ell}$ depende somente de θ , e Φ_{ℓ} depende somente de φ , a Eq. (102) equivale à expressão

$$\frac{d\Theta_{\ell,\ell}}{d\theta} = -i \cot(\theta) \Theta_{\ell,\ell} \frac{d\Phi_{\ell}}{d\varphi}. \quad (103)$$

E como sabemos que

$$\Phi_{\ell}(\varphi) = e^{i\ell\varphi}, \quad (104)$$

a derivada no lado direito da Eq. (103) pode ser facilmente computada. Resulta que

$$\frac{1}{\Theta_{\ell,\ell}} d\Theta_{\ell,\ell} = \ell \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)} d\theta. \quad (105)$$

Dado que $d \sin(\theta) = \cos(\theta) d\theta$, os dois lados da Eq. (105) podem ser facilmente integrados, e encontramos que

$$\ln(\Theta_{\ell,\ell}) = \ell \ln(\sin(\theta)) + c, \quad (106)$$

onde c é a constante de integração. Uma vez que θ varia entre 0 e π , o argumento do logaritmo à esquerda é sempre positivo, o que simplifica a análise.

Posemos portanto exponenciar os dois lados da Eq. (106), para ver que

$$\Theta_{\ell,\ell}(\theta) = c_{\ell} \sin^{\ell}(\theta), \quad (107)$$

onde $c_{\ell} = \exp(c)$.

A autofunção de L^2 e L_z com $m = \ell$ é portanto

$$\psi_{\ell,\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{\ell,\ell}(r) c_\ell \sin^\ell(\theta) e^{i\ell\varphi} \quad (\ell = 0, 1, \dots). \quad (108)$$

Dela, por aplicações sucessivas do operador L_- , dado pela Eq. (97), podemos computar todos auto-estados com $m = \ell - 1, \ell - 2, \dots, -\ell$. Uma vez que o lado direito da Eq. (97) não contém derivadas em r , a parte radial no lado direito da Eq. (108) se repetirá em $\psi_{\ell,\ell-1}, \psi_{\ell,\ell-2}, \dots, \psi_{\ell,-\ell}$. Em outras palavras, a função radial independe de m e pode ser denotada $R_\ell(r)$.

Uma vez que as expressões (96), (97) e (98), para L_+ , L_- e L_z , respectivamente, não envolvem derivadas em relação a r , a análise do momento angular não determina $R_\ell(r)$. Precisaremos recorrer à Equação de Schrödinger para encontrar a função radial. Em outras palavras, enquanto Θ e Φ são sempre as mesmas, a função radial depende do potencial $V(r)$ a que o elétron está sujeito. Por isso, convém atribuir um símbolo para o produto $\Theta_{\ell,m} \Phi_m$:

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) \equiv \Theta_{\ell,m}(\theta) \Phi_\ell(\varphi). \quad (109)$$

Os Y_ℓ^m são os *harmônicos esféricos* que aparecem no Eletromagnetismo. Veremos depois por que acontece essa coincidência. Eles são normalizados de forma que

$$\int |Y_\ell^m|^2 d\Omega = 1, \quad (110)$$

onde a integração cobre todos os ângulos θ entre 0 e π e todos os φ entre 0 e 2π .

Assim, das Eqs. (104) e (107), temos que

$$Y_\ell^\ell(\theta, \varphi) = c_\ell \sin^\ell(\theta) e^{i\ell\varphi}, \quad (111)$$

e a constante c_ℓ pode ser encontrada a partir da condição de normalização:

$$|c_\ell|^2 \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 (1 - u^2)^\ell du d\varphi = 1, \quad (112)$$

onde substituímos a variável de integração θ por $u = \cos(\theta)$, de forma que $\sin^2(\theta) = 1 - u^2$.

A integração sobre φ dá 2π , e assim vemos que

$$|c_\ell|^2 \int_{-1}^1 (1 - u^2)^\ell du = \frac{1}{2\pi}. \quad (113)$$

A expressão geral para a integral no lado esquerdo envolve a função hipergeométrica. Vamos deixá-la de lado, porque o cálculo para dado ℓ é direto (basta expandir o binômio de Newton no integrando e integrar parcela por parcela), embora se torne mais e mais cansativo quando ℓ cresce. Para $\ell = 0$, por exemplo, encontramos imediatamente que

$$|c_0| = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (114)$$

Isso determina o módulo de c_0 . Uma vez que a fase da constante que multiplica a função de onda é irrelevante, poderíamos impor que c_ℓ fosse sempre um real positivo. A convenção, porém, é que

$$c_\ell = (-1)^\ell |c_\ell|. \quad (115)$$

No caso, $\ell = 0$ e assim vemos da Eq. (111) que

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (116)$$

Analogamente, para $\ell = 1$, vemos que

$$|c_1|^2 \int_{-1}^1 (1 - u^2) du = \frac{1}{2\pi}, \quad (117)$$

ou seja, que

$$|c_1|^2 \int_{-1}^1 (1 - u^2) du = \frac{1}{2\pi}. \quad (118)$$

Resulta assim que

$$|c_1|^2 = \frac{3}{8\pi}, \quad (119)$$

e portanto, da Eq. (115), que

$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \text{sen}(\theta) e^{i\varphi}. \quad (120)$$

Aplicado o operador L_- [Eq. (97)] aos dois lados da Eq. (120), encontramos então que

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta), \quad (121)$$

e nova aplicação de L_- mostra que

$$Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \text{sen}(\theta) e^{-i\varphi}. \quad (122)$$

Em contraste com a Eq. (120), o coeficiente da raiz quadrada à direita na Eq. (122) é positivo. De fato, a escolha na Eq. (115) faz com que

$$Y_\ell^{-\ell} = |c_\ell| \text{sen}^\ell(\theta) e^{-i\ell\varphi}, \quad (123)$$

enquanto que

$$Y_\ell^\ell = (-1)^\ell |c_\ell| \text{sen}^\ell(\theta) e^{i\ell\varphi}. \quad (124)$$

Como já explicado, trata-se de uma convenção. Poderíamos perfeitamente ter imposto que $c_\ell = |c_\ell|$, sempre positivo. Nesse caso, o coeficiente no lado direito da Eq. (123) seria $(-1)^\ell$, e o do coeficiente no lado direito da Eq. (124), sempre positivo. A previsão de propriedades físicas não seria afetada.

A partir da Eq. (124), você pode achar os Y_ℓ^m para $\ell = 2, 3, \dots$ e $m = \ell - 1, \ell - 2, \dots, -\ell$. Vale a pena calcular os Y_2^m ($m = 1, 0, -1, -2$).

X. SPIN

O spin foi descoberto experimentalmente. Em breve, uma tentativa de se medir o momento angular de um feixe de átomos de prata mostrou que dois resultados podem ser obtidos. Significa que o momento angular do elétron tem $\ell = 1/2$, já que o número de autovalores de L^2 e L_z compatíveis com um dado ℓ é $2\ell + 1$.

Sabemos hoje que esse valor de ℓ é uma propriedade imutável do elétron. Ele está associado a um operador com características semelhantes ao momento angular definido na Eq. (1), mas que não é dado por aquela equação. Em particular, não está sujeito à restrição $\ell = 0, 1, \dots$, que decorre da Eq. (1). Entretanto, o spin obedece às regras de comutação do momento angular.

Para distinguir o operador spin de \vec{L} , é tradicional denotá-lo por \vec{S} . Assim, as regras de comutação se expressam na forma

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, \quad (125)$$

e na das equações que resultam da Eq. (125) quando seus índices são permutados ciclicamente.

Podemos definir operadores de levantamento

$$S_+ = S_x + iS_y \quad (126)$$

e abaixamento

$$S_- = S_x - iS_y, \quad (127)$$

para trabalhar com S_z , S_+ e S_- , em lugar de com S_x e S_y .

As regras de comutação pertinentes são inteiramente análogas às do momento angular:

$$[S_+, S_-] = 2\hbar S_z, \quad (128)$$

$$[S_z, S_+] = \hbar S_+, \quad (129)$$

$$[S_z, S_-] = -\hbar S_-, \quad (130)$$

Podemos também definir o quadrado do spin S^2 , assim como definimos L^2 . Veremos então, por analogia com as Eqs. (39), (40) e (41) que

$$S^2 = \frac{S_+ S_- + S_- S_+}{2} + S_z^2, \quad (131)$$

$$S^2 = S_+ S_- + S_z^2 - \hbar S_z, \quad (132)$$

e

$$S^2 = S_- S_+ + S_z^2 + \hbar S_z, \quad (133)$$

XI. BASE E MATRIZES

Se seguirmos a notação empregada para descrever os auto-estados do momento angular, os auto-estados de S^2 e S_z serão denotados $|s, m_s\rangle$, onde $s = 1/2$ e m_s pode valer $1/2$ ou $-1/2$. Uma vez que s é sempre $1/2$, a notação pode ser abreviada. Denotaremos $|1/2, 1/2\rangle$ por $|\uparrow\rangle$, e $|1/2, -1/2\rangle$ por $|\downarrow\rangle$.

A. Base

Os dois auto-estados $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ constituem uma base, na qual podemos descrever todos os estados do spin. Mais adiante veremos como combinar o spin com as variáveis espaciais x, y, z , mas por ora estamos apenas interessados no spin.

B. Elementos de matriz

Os operadores de levantamento e abaixamento agem sobre $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ da mesma forma que L_+ e L_- agem sobre $|\ell, m\rangle$, isto é

$$S_+ |\uparrow\rangle = 0, \quad (134)$$

$$S_+ |\downarrow\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) + 1/2(1/2+1)} |\uparrow\rangle, \quad (135)$$

ou seja

$$S_+ |\downarrow\rangle = \hbar |\uparrow\rangle. \quad (136)$$

Analogamente, vemos que

$$S_- |\uparrow\rangle = \hbar |\downarrow\rangle, \quad (137)$$

e

$$S_-|\downarrow\rangle = 0. \quad (138)$$

Por outro lado, sabemos que

$$S_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle \quad (139)$$

e que

$$S_z|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle. \quad (140)$$

C. Matrizes

Podemos portanto calcular elementos de matriz, da forma $\langle m|\mathcal{O}|m'\rangle$, onde \mathcal{O} é um operador qualquer e tanto m como m' podem ser \uparrow ou \downarrow . Dado um operador \mathcal{O} , podemos calcular quatro elementos de matriz e assim compor uma matriz 2×2 .

Vejamus como exemplo o operador S_z . Seus elementos de matriz são

$$\langle\uparrow|S_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}, \quad (141)$$

$$\langle\uparrow|S_z|\downarrow\rangle = 0, \quad (142)$$

$$\langle\downarrow|S_z|\uparrow\rangle = 0, \quad (143)$$

e

$$\langle\downarrow|S_z|\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2}. \quad (144)$$

Podemos então compor a matriz que representa S_z . A primeira linha corresponde aos elementos em que o *bra* é $\langle\uparrow|$. Na segunda, o *bra* é $\langle\downarrow|$. Na primeira coluna, o *ket* é $|\uparrow\rangle$ e na segunda, o *ket* é $|\downarrow\rangle$. Com isso, a matriz S_z se escreve na forma

$$[S_z] = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (145)$$

Não por coincidência, $[S_z]$ é diagonal: ela foi representada na base $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$, que *diagonaliza* S_z . Já as matrizes que representam S_x e S_y não são diagonais. Para calculá-las, escrevemos, a partir das Eqs. (126) e (127) que

$$S_x = \frac{S_+ + S_-}{2} \quad (146)$$

e

$$S_y = \frac{S_+ - S_-}{2i}. \quad (147)$$

Uma vez que conhecemos os elementos de matriz de S_+ e S_- ($\langle\uparrow|S_+|\downarrow\rangle = \hbar$, por exemplo), podemos facilmente concluir das Eqs. (146) e (147) que

$$[S_x] = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (148)$$

e que

$$[S_y] = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}. \quad (149)$$

As matrizes dos lados direitos das Eqs. (145), (149) e (145) são chamadas de *matrizes de Pauli* e são denotadas σ_α ($\alpha = x, y, z$);

$$\sigma_x \equiv \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (150)$$

$$\sigma_y \equiv \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad (151)$$

e

$$\sigma_z \equiv \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (152)$$

Elas têm propriedades interessantes. O quadrado de cada uma delas é a matriz identidade:

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbb{I}, \quad (153)$$

onde \mathbb{I} denota a identidade 2×2 :

$$\mathbf{I} \equiv \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (154)$$

Elas *anticomutam*:

$$[\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x], \quad (155)$$

por exemplo.

Os autovalores de σ_x, σ_y e σ_z são ± 1 .

D. Vetores coluna e linha

A notação matricial introduzida na Seção XI.C é muito prática. Para explorar o seu poder, precisamos escrever, analogamente, os estados quânticos. Associamos o auto-estados de base, $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ a dois vetores-coluna elementares:

$$[|\uparrow\rangle] = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (156)$$

e

$$[|\downarrow\rangle] = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (157)$$

Aqui, como na notação $[S_z]$, os colchetes querem dizer *a matriz que representa*. Assim, $[|\uparrow\rangle]$ é a matriz que representa $|\uparrow\rangle$. Se multiplicarmos a matriz que representa um operador A pela matriz que representa um estado $|\alpha\rangle$, obteremos a matriz que representa $A|\alpha\rangle$.

De forma análoga, introduzimos vetores-linha para representar *bras*:

$$[\langle\uparrow|] = [1 \ 0] \quad (158)$$

e

$$[\langle\downarrow|] = [0 \ 1]. \quad (159)$$

Agora, um elemento de matriz $\langle\alpha|A|\beta\rangle$ pode ser obtido como o produto do vetor-linha que representa $\langle\alpha|$ pela matriz que representa o operador A pelo vetor-coluna que representa $|\beta\rangle$. Por exemplo

$$\langle\uparrow|S_x|\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2} [1 \ 0] \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (160)$$

que resulta em $\langle \uparrow | S_x | \downarrow \rangle = \hbar/2$.

O mesmo procedimento serve para calcular elementos de matriz mais elaborados. Um estado de spin $|\chi\rangle$ pode perfeitamente não ser um estado de base. Em geral, ele será combinação linear dos dois estados de base:

$$|\chi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle, \quad (161)$$

onde α e β são duas constantes.

A Eq. (161) pode ser facilmente traduzida para a forma matricial:

$$[|\chi\rangle] = \alpha \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \beta \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (162)$$

o que equivale à expressão mais compacta

$$[|\chi\rangle] = \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}. \quad (163)$$

Podemos agora trabalhar com o vetor à direita na Eq. (163) como se fosse o próprio estado $|\chi\rangle$. Por exemplo, se quisermos impor a normalização de $|\chi\rangle$, podemos calcular a sua norma diretamente a partir da representação matricial:

$$\langle \chi | \chi \rangle = [\alpha^* \ \beta^*] \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix}. \quad (164)$$

O produto à direita é um número, dado pela igualdade

$$\langle \chi | \chi \rangle = |\alpha|^2 + |\beta|^2, \quad (165)$$

como poderíamos esperar, a partir da Eq. (161).

Como outro exemplo, podemos calcular o valor médio esperado de S_y no estado $|\chi\rangle$. O spin é um observável, isto é, uma grandeza física que pode ser medida. Há portanto interesse em se calcular o valor médio esperado de cada uma de suas componentes. No caso, queremos calcular $\langle \chi | S_y | \chi \rangle$. O cálculo se reduz a dois produtos matriciais sucessivos:

$$\langle \chi | S_y | \chi \rangle = \frac{\hbar}{2} [\alpha^* \ \beta^*] \sigma_y \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \quad (166)$$

Efetuada o produto de σ_y pelo vetor coluna à direita na Eq. (166), podemos ver que

$$\langle \chi | S_y | \chi \rangle = \frac{\hbar}{2} [\alpha^* \ \beta^*] \begin{bmatrix} -i\beta \\ i\alpha \end{bmatrix} \quad (167)$$

e assim encontramos que

$$\langle \chi | S_y | \chi \rangle = \frac{-i\hbar}{2} (\alpha^* \beta - \alpha \beta^*). \quad (168)$$

O fator entre parênteses no lado direito da Eq. (168) é a diferença entre $\alpha^* \beta$ e seu complexo conjugado, isto é, a parte imaginária de $\alpha^* \beta$ multiplicada por $2i$. Podemos portanto reescrever a Eq. (168) na forma

$$\langle \chi | S_y | \chi \rangle = \hbar \Im(\alpha^* \beta), \quad (169)$$

onde o símbolo \Im denota a parte imaginária.

O mesmo procedimento mostra que o valor médio esperado de S_x é proporcional à parte real do produto $\alpha^* \beta$:

$$\langle \chi | S_x | \chi \rangle = \hbar \Re(\alpha^* \beta), \quad (170)$$

e que

$$\langle \chi | S_z | \chi \rangle = \frac{\hbar}{2} (|\alpha|^2 - |\beta|^2). \quad (171)$$

Os elementos de matriz podem, é claro, ser calculados diretamente a partir do estado quântico. O valor médio esperado de S_z , por exemplo, pode ser obtido assim:

$$S_z|\chi\rangle = S_z(\alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle), \quad (172)$$

e portanto

$$S_z|\chi\rangle = \frac{\hbar}{2}(\alpha|\uparrow\rangle - \beta|\downarrow\rangle). \quad (173)$$

Para encontrar o elemento de matriz desejado, precisamos apenas multiplicar escalarmente os dois lados da Eq. (173) por $\langle\chi|$:

$$\langle\chi|S_z|\chi\rangle = \frac{\hbar}{2}(\alpha^*\langle\uparrow| + \beta^*\langle\downarrow|)(\alpha|\uparrow\rangle - \beta|\downarrow\rangle). \quad (174)$$

Temos agora que expandir o lado direito da Eq. (174). Uma vez que os estados de base são ortonormais, os quatro produtos escalares que aparecem são nulos ou iguais à unidade. Assim, chegamos outra vez à Eq. (171). Mesmo neste caso especialmente simples, porém, podemos ver que é mais expedito computar produtos matriciais do que trabalhar com produtos escalares de *bras* e *kets*.

XII. SPIN E CAMPO MAGNÉTICO

A manifestação física mais evidente do spin, aquela que conduziu à descoberta experimental do operador \vec{S} , é sua interação com o campo magnético. Para descrever a interação, partimos da expressão clássica para a energia de um momento magnético $\vec{\mu}$ em um campo magnético \vec{B} :

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (175)$$

O momento magnético do elétron depende tanto de seu momento angular \vec{L} como do seu spin \vec{S} . Por enquanto, daremos atenção apenas a este último. Vamos portanto imaginar que $\ell = 0$, de forma que a contribuição de \vec{L} possa ser deixada de lado. Nesse caso, o momento magnético do spin é dado pela seguinte expressão, que na mecânica quântica não-relativística tem de ser aceita como dado experimental:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}, \quad (176)$$

onde $g \approx 2$, o sinal negativo provém da carga negativa do elétron e

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad (177)$$

no Sistema Internacional.

Uma vez que μ_B é muito pequeno, é mais prático expressar μ_B em unidades de eV e Tesla:

$$\mu_B = 5.8 \times 10^{-5} \text{ eV/T}. \quad (178)$$

Uma vez que os campos magnéticos encontrados em laboratório não ultrapassam algumas dezenas de T, podemos ver das Eqs. (175) e (178) que a energia de interação entre elétrons e campos magnéticos é relativamente pequena. É muito menor, por exemplo, do que a interação eletrostática entre o elétron e o núcleo no átomo de hidrogênio. Nem por isso, porém, devemos ignorá-la, já que ela dá origem a efeitos importantes. A ressonância magnética, uma das técnicas experimentais mais importantes da Matéria Condensada, é consequência direta da Eq. (175).

A. Energias

O Hamiltoniano da Eq. (175) pode ser facilmente diagonalizado. Começamos por expressar o campo magnético \vec{B} em coordenadas esféricas r , θ e ϕ :

$$\vec{B} = B \left(\sin(\theta) \cos(\phi) \hat{i} + \sin(\theta) \sin(\phi) \hat{j} + \cos(\theta) \hat{k} \right). \quad (179)$$

Com isso, em forma matricial, a Eq. (175) assume a forma

$$[H] = \mu_B B (\sin(\theta) \cos(\varphi) \sigma_x + \sin(\theta) \sin(\varphi) \sigma_y + \cos(\theta) \sigma_z), \quad (180)$$

onde o fator g foi aproximado por 2.

Substituímos agora as matrizes de Pauli no lado direito da Eq. (180) para obter uma expressão explícita:

$$[H] = \mu_B B \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) (\cos(\varphi) - i \sin(\varphi)) \\ \sin(\theta) (\cos(\varphi) + i \sin(\varphi)) & -\cos(\theta) \end{bmatrix}, \quad (181)$$

ou se recorrermos à expressão de Euler,

$$[H] = \mu_B B \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) e^{-i\varphi} \\ \sin(\theta) e^{i\varphi} & -\cos(\theta) \end{bmatrix}. \quad (182)$$

A matriz 2×2 à direita na Eq. (182) pode ser diagonalizada pelo procedimento tradicional. Os seus autovalores são 1 e -1 . Significa que, se a energia do elétron no campo magnético \vec{B} for medida, os únicos resultados possíveis são $\mu_B B$ e $-\mu_B B$. Esse resultado é sempre o mesmo, independente da direção do campo magnético \vec{B} . É o que seria de se esperar, visto que, dado um campo magnético, o eixo \hat{z} sempre pode ser escolhido na direção do campo. Se isso for feito, o Hamiltoniano será

$$H = \mu_B B \sigma_z, \quad (183)$$

e como os autovalores de σ_z são 1 e -1 , as energias possíveis são $\pm\mu_B$.

B. Autovetores

Os autovetores de H também podem ser facilmente obtidos, mas isso (com $\varphi = 0$) é parte da atividade desta semana.