

Mecânica Quântica — 7600022 — Notas de aula

Adição de momentos angulares – 9/4/2018

I. MOTIVAÇÃO

Estamos familiarizados com a definição de momento angular em Mecânica Quântica. Sabemos que ela engloba tanto o momento angular orbital $\vec{L} = \vec{X} \times \vec{P}$ como o spin \vec{S} . Essas grandezas são convenientes porque nos ajudam a tratar de problemas que têm simetria de rotação. O Hamiltoniano do átomo de hidrogênio é um exemplo. Seu Hamiltoniano,

$$H = \frac{P^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r}, \quad (1)$$

comuta com L^2 , S^2 , L_z e S_z .

Isso significa que os autoestados de H podem ser também autoestados dos quatro operadores L^2 , S^2 , L_z e S_z .

Entretanto, o momento angular pode interagir com o spin. Veremos mais tarde que a interação adiciona um termo da forma

$$H_{SO} = f(r)\vec{L} \cdot \vec{S}, \quad (2)$$

ao Hamiltoniano do átomo de hidrogênio, onde $f(r)$ é uma função que somente depende da distância radial r .

O Hamiltoniano H_{SO} comuta com os operadores L^2 e S^2 , mas não comuta com L_z ou S_z . Assim, os autoestados de $H + H_{SO}$ são ainda autoestados de L^2 e S^2 , mas não são autoestados de L_z e S_z . Eles são combinações lineares de autoestados de L_z e S_z . Nosso objetivo é encontrar essas combinações lineares.

II. ADIÇÃO DE MOMENTOS ANGULARES

Em tese, é relativamente simples encontrar as combinações lineares que desejamos. Para isso, começamos por definir o operador

$$\vec{J} \equiv \vec{L} + \vec{S}. \quad (3)$$

Veremos logo a seguir que o operador \vec{J} obedece às regras de comutação do momento angular. Convém, por isso, definir o operador J^2 . De acordo com a Eq. (3), temos que

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (4)$$

O lado direito da Eq. (4) comuta com L^2 e com S^2 . Assim, J^2 comuta com esses dois operadores. E da Eq. (4) vemos que

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2}. \quad (5)$$

Segue que encontrar os autoestados de $\vec{L} \cdot \vec{S}$ equivale a encontrar os autoestados de J^2 , L^2 e S^2 , tarefa que passa a ser nosso objetivo.

A. Regras de comutação

É fácil verificar que a soma \vec{J} e as componentes \vec{L} e \vec{S} obedecem às mesmas regras de comutação. Vejamos um exemplo:

$$[J_x, J_y] = [L_x + S_x, L_y + S_y]. \quad (6)$$

Uma vez que \vec{L} comuta com \vec{S} , o lado direito da Eq. (6) se reduz a dois termos:

$$[J_x, J_y] = [L_x, L_y] + [S_x, S_y], \quad (7)$$

ou, se lembrarmos que $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$ e $[S_x, S_y] = i\hbar S_z$,

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z. \quad (8)$$

Da mesma forma, é fácil demonstrar as demais regras. As mais importantes são listadas a seguir. Algumas delas envolvem os operadores-escada $J_{\pm} \equiv J_x \pm J_y$.

$$\begin{aligned} [J_{\pm}, J_z] &= \pm\hbar J_{\pm} \\ [J_+, J_-] &= \pm 2\hbar J_z \\ [J^2, \vec{J}] &= 0 \\ [J^2, L^2] &= [J^2, S^2] = 0 \\ [L^2, J_z] &= [S^2, J_z] = 0. \end{aligned}$$

B. Autoestados e autovalores

As duas últimas relações de comutação na sequência acima mostram que podemos encontrar estados que são, simultaneamente, autoestados de J^2 , J_z , L^2 e L_z . Como \vec{J} obedece às regras de comutação do momento angular, os autovalores de J^2 são da forma $\hbar j(j+1)$, onde $2j$ é um número inteiro não-negativo ($j = 0, 1/2, 1, \dots$). Para cada j , os autovalores de J_z podem tomar $2j+1$ valores: $m_j = -j, -j+1, \dots, j$. É conveniente, portanto, denotar os autoestados como $|j, m_j, \ell, s\rangle$, onde ℓ e s são os números quânticos que definem os autovalores de L^2 e de S^2 , respectivamente.

C. Abaixamento e levantamento

Por obedecer às regras de comutação do momento angular, o operador \vec{J} tem propriedades que já conhecemos. Em particular,

$$J_+ |j, m_j, \ell, s\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j+1)} \quad (9)$$

$$J_- |j, m_j, \ell, s\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j-1)}, \quad (10)$$

e

$$J_z |j, m_j, \ell, s\rangle = \hbar m_j |j, m_j, \ell, s\rangle. \quad (11)$$

E como $J_z = L_z + S_z$, a Eq. (11) mostra que

$$m_j = m_{\ell} + m_s. \quad (12)$$

D. Limites para j

A Eq. (12) determina o maior valor admissível para j . Dado um número quântico ℓ , o maior valor que m_{ℓ} pode tomar é ℓ . Da mesma forma, o maior valor que m_s pode tomar é s . Assim, o maior valor que m_j pode tomar é $\ell + s$, o que significa que o máximo j é $\ell + s$.

Para achar o mínimo j , precisamos contar o número de estados na base ℓ, m_{ℓ}, s, m_s . Como m_{ℓ} pode ir de $-\ell$ a ℓ ($2\ell + 1$ valores) e m_s , de $-s$ a s ($2s + 1$), o número de estados é

$$N = (2\ell + 1)(2s + 1). \quad (13)$$

Na base j, m_j, ℓ, s , o número de estados deve ser o mesmo. Para cada j , há $2j + 1$ valores distintos de m_j . Assim, podemos escrever que

$$N = \sum_{j=j_0}^{\ell+s} (2j + 1), \quad (14)$$

onde j_0 é o j mínimo.

O lado direito da Eq. (14) pode ser dividido em duas somas::

$$N = 2 \sum_{j=j_0}^{\ell+s} j + \sum_{j=j_0}^{\ell+s} 1. \quad (15)$$

O primeiro somando é uma progressão aritmética, e a segunda soma é facilmente calculada. Resulta que

$$N = (j_0 + \ell + s)(\ell + s + 1 - j_0) + (\ell + s + 1 - j_0), \quad (16)$$

ou seja

$$N = (j_0 + \ell + s + 1)(\ell + s + 1 - j_0), \quad (17)$$

e daí resulta que

$$N = (\ell + s + 1)^2 - j_0^2. \quad (18)$$

Podemos agora igualar os lados direitos das Eqs. (13) e (18) para ver que

$$j_0^2 = (\ell + s + 1)^2 - (2\ell + 1)(2s + 1), \quad (19)$$

e uma simplificação do lado direito nos conduz ao resultado

$$j_0 = |\ell - s|. \quad (20)$$

Em resumo, temos que

$$|\ell - s| \leq j \leq \ell + s. \quad (21)$$

E. Método prático para adição

Para efetuar a adição, seguiremos o procedimento definido a seguir. Como exemplo, seja $\ell = 9/2$ e $s = 5/2$. A figura mostra o gráfico que serve de guia. No eixo horizontal, marcamos os valores que j pode tomar. De acordo com a Eq. (21), o número quântico pode variar de $j = 2$ a $j = 7$.

Para cada j , a projeção m_j pode variar de $m_j = -j$ a $m_j = j$. Assim, para cada j , traçamos uma linha vertical que corre de $m_j = -j$ até $m_j = j$ e anotamos, com um pequeno círculo laranja, todos os valores permitidos para m_j . Ao todo, são $5+7+9+11+13+15 = 60$ pontos laranja, resultado que confere com a multiplicação $(2\ell+1)(2s+1) = 10 \times 6$.

Estamos agora prontos para iniciar o procedimento que gerará os 60 autoestados $|j, m_j, \ell, s\rangle$ de J^2, J_z, L^2 e S^2 , isto é, expressará os autoestados como combinações lineares dos autoestados $|\ell, m_\ell, s, m_s\rangle$ de L^2, L_z, S^2 e S_z . Podemos escrever que

$$|j, m_j, \ell, s\rangle = \sum_{m_\ell, m_s} C_{m_\ell, m_s}^{j, m_j} |\ell, m_\ell, s, m_s\rangle. \quad (22)$$

Os coeficientes lineares C_{m_ℓ, m_s}^{j, m_j} são conhecidos como *coeficientes de Clebsch-Gordan* (anglicismo; a gramática portuguesa recomendaria dizer “coeficientes de Clebsch e Gordan”, já que o nome homenageia dois pesquisadores, Alfred Clebsch e Paul Gordan). É conveniente empregar um símbolo mais expressivo para representá-los:

$$C_{m_\ell, m_s}^{j, m_j} \equiv \left(\begin{array}{c} j \\ m_j \end{array} \middle| \begin{array}{cc} \ell & s \\ m_\ell & m_s \end{array} \right) \quad (23)$$

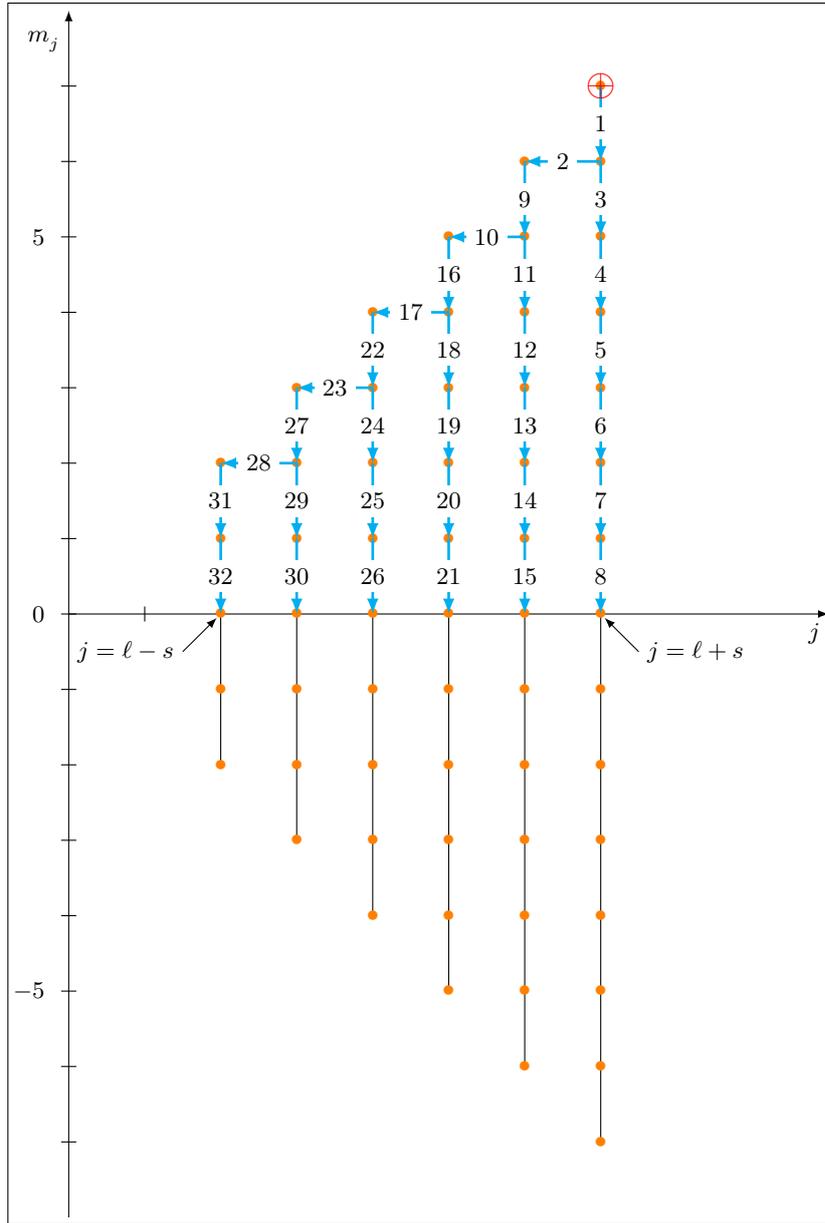


Figura 1 Diagrama que ilustra o processo de adição para $\ell = 9/2$ e $s = 5/2$.

A Fig. 1 nos ajuda a encontrar os coeficientes de Clebsch-Gordan. Começamos pelo autoestado indicado pelo símbolo \oplus . Trata-se do estado $|j = \ell + s, m_j = \ell + s\rangle$, que é conhecido como *fully-stretched* porque corresponde, fisicamente, aos dois momentos angulares tão alinhados com o eixo z quanto possível. A componente $m_j = \ell + s$ somente pode ser alcançada se $m_\ell = \ell$ e $m_s = s$. Assim vemos que

$$|j = \ell + s, m_j = \ell + s, \ell, s\rangle = |\ell, m_\ell = \ell, s, m_s = s\rangle, \quad (24)$$

o que significa que

$$\left(\begin{array}{c} j \\ \ell + s \end{array} \middle| \begin{array}{cc} \ell & s \\ \ell & s \end{array} \right) = 1. \quad (25)$$

A partir do estado *fully-stretched*, seguimos o diagrama da figura para desenvolver uma jornada que nos levará a todos os autoestados desejados. Somente precisamos percorrer os estados com $m_j \geq 0$, porque os demais podem ser

facilmente obtidos por inversão do sentido do eixo z , operação que mostra que

$$\left(\begin{array}{c|cc} j & \ell & s \\ m_j & m_\ell & m_s \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c|cc} j & \ell & s \\ -m_j & -m_\ell & -m_s \end{array} \right). \quad (26)$$

Do estado fully-stretched, temos de ir para baixo (seta 1, na figura). Na prática, “ir para baixo” significa aplicar duas vezes o operador J_- , uma vez na base j, m_j , outra vez na base m_ℓ, m_s . A Eq. (10) nos diz que

$$J_-|j = 7, m_j = 7\rangle = \sqrt{14}\hbar|j = 7, m_j = 6\rangle. \quad (27)$$

Por outro lado, uma vez que $J_z = L_z + S_z$, podemos ver que

$$J_-|m_\ell = \frac{9}{2}, m_s = \frac{5}{2}\rangle = 3\hbar|m_\ell = \frac{7}{2}, m_s = \frac{5}{2}\rangle + \sqrt{5}\hbar|m_\ell = \frac{9}{2}, m_s = \frac{3}{2}\rangle. \quad (28)$$

Segue que

$$|7, 6\rangle = \frac{1}{\sqrt{14}} \left(3\left|\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle + \sqrt{5}\left|\frac{9}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle \right). \quad (29)$$

Aqui, no ket à esquerda os números quânticos são j e m_j . Nos kets à direita, os números quânticos são m_ℓ e m_s . Daqui para a frente, podemos adotar essa notação simplificada: não há risco de confusão porque, com $\ell = 9/2$ e $s = 5/2$, os números quânticos j e m_j serão sempre inteiros, enquanto m_ℓ e m_s serão sempre semi-inteiros.

A Eq. (29) identifica quatro coeficientes de Clebsch-Gordan. Diretamente da igualdade, podemos ver que

$$\left(\begin{array}{c|cc} 7 & \frac{9}{2} & \frac{5}{2} \\ 6 & \frac{7}{2} & \frac{5}{2} \end{array} \right) = \frac{3}{\sqrt{14}} \quad (30)$$

e

$$\left(\begin{array}{c|cc} 7 & \frac{9}{2} & \frac{5}{2} \\ 6 & \frac{9}{2} & \frac{3}{2} \end{array} \right) = \sqrt{\frac{5}{14}}. \quad (31)$$

E, por simetria, podemos concluir que

$$\left(\begin{array}{c|cc} 7 & \frac{9}{2} & \frac{5}{2} \\ -6 & -\frac{7}{2} & -\frac{5}{2} \end{array} \right) = \frac{3}{\sqrt{14}} \quad (32)$$

e

$$\left(\begin{array}{c|cc} 7 & \frac{9}{2} & \frac{5}{2} \\ -6 & -\frac{9}{2} & -\frac{3}{2} \end{array} \right) = \sqrt{\frac{5}{14}}. \quad (33)$$

Os dois últimos resultados correspondem ao ponto laranja vizinho do último ponto abaixo do eixo horizontal na Fig. 1.

O próximo passo em nosso procedimento é indicado pela seta 2 na figura. Precisamos encontrar $|6, 6\rangle$. Assim como $|7, 6\rangle$, esse estado é uma combinação linear de $|\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\rangle$ e $|\frac{9}{2}, \frac{3}{2}\rangle$. Para encontrar os coeficientes da combinação, basta lembrar que os dois estados têm de ser ortogonais, já que são autoestados de J^2 com autovalores distintos. Assim, podemos dizer que

$$|6, 6\rangle = \frac{1}{\sqrt{14}} \det \begin{bmatrix} |\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\rangle & |\frac{9}{2}, \frac{3}{2}\rangle \\ 3 & \sqrt{5} \end{bmatrix} \quad (34)$$

e assim, após calcular o determinante no lado direito, encontramos que

$$|6, 6\rangle = \frac{1}{\sqrt{14}} \left(\sqrt{5} \left| \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle - 3 \left| \frac{9}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \right). \quad (35)$$

O próximo passo é indicado pela seta 3, na figura. Como se trata de deslocamento vertical, procedemos como ao seguir a seta 1: aplicamos J_- aos dois lados da Eq. (29), para encontrar que

$$|7, 5\rangle = \frac{1}{\sqrt{91}} \left(\sqrt{10} \left| \frac{9}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + 3\sqrt{5} \left| \frac{7}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle + 6 \left| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle \right). \quad (36)$$

Aplicações sucessivas de J_- , ao longo das setas 4,5,...,8 na Fig. 1 determinam todos os restantes autoestados $|7, m_j\rangle$ ($m_j = 4, 3, 2, 1, 0$).

Podemos agora tratar dos autoestados com $j < 7$. A Eq. (35) dá a expressão para $|6, 6\rangle$. A aplicação de J_- a ambos os lados (seta 9, na figura) determina

$$|6, 5\rangle = \frac{1}{\sqrt{21}} \left(-3 \left| \frac{9}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{2} \left| \frac{7}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle + 10 \left| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle \right). \quad (37)$$

Em seguida, antes de descer mais, convém seguir a seta 10, que nos conduz ao autoestado $|5, 5\rangle$. Assim como os lados direitos das Eqs. (36) e (37), esse autoestado é combinação linear de $|9/2, 1/2\rangle$, $|7/2, 3/2\rangle$ e $|5/2, 5/2\rangle$. E como $|5, 5\rangle$ deve ser ortogonal aos autoestados nas Eqs. (36) e (37), podemos encontrá-lo da seguinte expressão:

$$|5, 5\rangle = \frac{1}{\sqrt{91 \times 21}} \det \begin{bmatrix} \left| \frac{9}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & \left| \frac{7}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle & \left| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle \\ \sqrt{10} & 3\sqrt{5} & 6 \\ -3 & -\sqrt{2} & \sqrt{10} \end{bmatrix}. \quad (38)$$

Calculado o determinante, encontramos o resultado que procuramos:

$$|5, 5\rangle = \frac{1}{\sqrt{39}} \left(3\sqrt{2} \left| \frac{9}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - 4 \left| \frac{7}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle + \sqrt{5} \left| \frac{5}{2}, \frac{5}{2} \right\rangle \right). \quad (39)$$

Esse procedimento pode ser continuado ao longo das setas 11-32 na Fig. 1. Como nos exemplos acima, cada seta vertical recomenda aplicação do operador J_- , enquanto cada seta horizontal exige computar um determinante para encontrar o autoestado ortogonal aos estados que estão à direita da ponta da seta, na mesma linha horizontal. Quando concluirmos a operação indicada pela seta 32, teremos computado todos os coeficientes de Clebsch-Gordan.

F. Relação de recorrência

Embora o método descrito na Seção II.E permita determinar os coeficientes de Clebsch-Gordan em qualquer situação, o desenvolvimento se torna penoso quando os números quânticos ℓ e s dos somandos são grandes. Nesses casos, é mais prático deixar um computador realizar o trabalho. Para isso, é conveniente reduzir a tarefa de calcular os coeficientes à solução de um sistema linear de equações, que pode ser obtido da relação de recorrência que derivaremos a seguir.

A derivação acompanha o roteiro da Seção II.E. Em lugar de começar com o estado fully-stretched, porém, começaremos com um estado qualquer $|j, m_j, \ell, s\rangle$. A Eq. (22) expressa $|j, m_j, \ell, s\rangle$ como combinação linear dos $|\ell, m_\ell, s, m_s\rangle$. Aplicamos então o operador J_- aos dois lados da igualdade. Resulta que

$$\begin{aligned} \hbar \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)} |j, m_j - 1, \ell, s\rangle = \sum_{m_\ell, m_s} C_{m_\ell, m_s}^{j, m_j} \left(\hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m_\ell(m_\ell - 1)} |\ell, m_{\ell-1}, s, m_s\rangle \right. \\ \left. + \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s - 1)} |\ell, m_\ell, s, m_s - 1\rangle \right). \quad (40) \end{aligned}$$

É conveniente dividir os dois lados da Eq. (40) por \hbar quebrar a soma à direita em duas parcelas:

$$\begin{aligned} \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}|j, m_j - 1, \ell, s\rangle &= \sum_{m_\ell, m_s} C_{m_\ell, m_s}^{j, m_j} \sqrt{\ell(\ell+1) - m_\ell(m_\ell - 1)}|\ell, m_{\ell-1}, s, m_s\rangle \\ &+ \sum_{m_\ell, m_s} C_{m_\ell, m_s}^{j, m_j} \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s - 1)}|\ell, m_\ell, s, m_s - 1\rangle. \end{aligned} \quad (41)$$

A primeira raiz quadrada à direita é nula para $m_\ell = -\ell$, e a segunda, para $m_s = -s$. Por isso, podemos mudar $m_\ell \rightarrow m_\ell + 1$ na primeira soma à direita e mudar $m_s \rightarrow m_s + 1$ na segunda. Resulta que

$$\begin{aligned} \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}|j, m_j - 1, \ell, s\rangle &= \sum_{m_\ell = -\ell, m_s = -s}^{\ell-1, s} C_{m_\ell+1, m_s}^{j, m_j} \sqrt{\ell(\ell+1) - (m_\ell+1)m_\ell}|\ell, m_\ell, s, m_s\rangle \\ &+ \sum_{m_\ell = -\ell, m_s = -s}^{\ell, s-1} C_{m_\ell, m_s+1}^{j, m_j} \sqrt{s(s+1) - (m_s+1)m_s}|\ell, m_\ell, s, m_s\rangle. \end{aligned} \quad (42)$$

Agora, a raiz quadrada no primeiro termo à direita na Eq. (42) se anula para $m_\ell = \ell$, e a segunda, para $m_s = s$. Assim, a primeira soma à direita pode ser estendida até $m_\ell = \ell$, e a segunda, até $m_s = s$. Podemos escrever, portanto, que

$$\begin{aligned} \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}|j, m_j - 1, \ell, s\rangle &= \sum_{m_\ell = -\ell, m_s = -s}^{\ell, s} C_{m_\ell+1, m_s}^{j, m_j} \sqrt{\ell(\ell+1) - (m_\ell+1)m_\ell}|\ell, m_\ell, s, m_s\rangle \\ &+ \sum_{m_\ell = -\ell, m_s = -s}^{\ell, s} C_{m_\ell, m_s+1}^{j, m_j} \sqrt{s(s+1) - (m_s+1)m_s}|\ell, m_\ell, s, m_s\rangle. \end{aligned} \quad (43)$$

A Eq. (22) permite escrever o lado esquerdo da Eq. (43) como combinação linear dos estados $|\ell, m_\ell, s, m_s\rangle$:

$$\begin{aligned} \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)} \sum_{m_\ell = -\ell, m_s = -s}^{\ell, s} C_{m_\ell, m_s}^{j, m_j-1} |\ell, m_\ell, \ell, s\rangle &= \sum_{m_\ell = -\ell, m_s = -s}^{\ell, s} C_{m_\ell+1, m_s}^{j, m_j} \sqrt{\ell(\ell+1) - (m_\ell+1)m_\ell} |\ell, m_\ell, s, m_s\rangle \\ &+ \sum_{m_\ell = -\ell, m_s = -s}^{\ell, s} C_{m_\ell, m_s+1}^{j, m_j} \sqrt{s(s+1) - (m_s+1)m_s} |\ell, m_\ell, s, m_s\rangle. \end{aligned} \quad (44)$$

e como os $|\ell, m_\ell, s, m_s\rangle$ são mutuamente ortogonais, podemos concluir que

$$\sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)} C_{m_\ell, m_s}^{j, m_j-1} = \sqrt{\ell(\ell+1) - (m_\ell+1)m_\ell} C_{m_\ell+1, m_s}^{j, m_j} + \sqrt{s(s+1) - (m_s+1)m_s} C_{m_\ell, m_s+1}^{j, m_j}. \quad (45)$$

De forma análoga, a aplicação do operador J_+ na Eq. (22) conduz à seguinte igualdade:

$$\sqrt{j(j+1) - m_j(m_j + 1)} C_{m_\ell, m_s}^{j, m_j+1} = \sqrt{\ell(\ell+1) - (m_\ell-1)m_\ell} C_{m_\ell-1, m_s}^{j, m_j} + \sqrt{s(s+1) - (m_s-1)m_s} C_{m_\ell, m_s-1}^{j, m_j}. \quad (46)$$

Os coeficientes de Clebsch-Gordan somente são diferentes de zero quando $m_j = m_\ell + m_s$. Para maior clareza, digamos que o número quântico ℓ é maior ou igual a s . Para dado m_j cada uma as Eqs. (45) and (46) se desdobra em $2s + 1$ igualdades, com $m_s = -s, \dots, s$ e $m_\ell = m_j - m_s$.

Para $m_j = j$, a raiz quadrada anula o termo à esquerda na Eq. (46), que então se reduz à forma

$$C_{m_\ell, m_s-1}^{j, j} = -\sqrt{\frac{\ell(\ell+1) - (m_\ell-1)m_\ell}{s(s+1) - (m_s-1)m_s}} C_{m_\ell-1, m_s}^{j, j} \quad (m_s = -s, -s+1, \dots, s). \quad (47)$$

Começamos com $m_s = s$ ($m_\ell = m_j - s$) e escolhemos $C_{m_j-s-1}^{j,j} = \alpha$, uma constante a determinar. Com isso, a Eq. (47) determina $C_{m_j-s,s-1}^{j,j}$ como um múltiplo de α . Substituído esse resultado no lado direito, a Eq. (47) determina $C_{m_j-s+1,s-2}^{j,j}$, também como múltiplo de α . Continuando assim, encontramos todos os coeficientes com $m_j = j$, como múltiplos de α . Impomos então a condição de normalização

$$\sum_{m_\ell, m_s} |C_{m_\ell, m_s}^{j,j}|^2 = 1 \quad (48)$$

para determinar α .

Na sequência, a Eq. (45), com $m_j = j$ determina todos os coeficientes com $m_j = j - 1$. Substituídos os resultados à direita na mesma igualdade, encontramos os coeficientes com $m_j = j - 2$ e assim por diante até encontrar todos os coeficientes com $m_j = -j$.

G. O Teorema de Wigner e Eckart

1. Operadores vetoriais

Os comutadores com o momento angular de certos operadores, que denotaremos pelo símbolo V_q ($q = -1, 0, 1$), são análogos às regras de comutação do próprio momento angular. Mais especificamente, veremos logo a seguir exemplos de operadores que obedecem às seguintes relações:

$$[J_z, V_q] = q\hbar V_q; \quad (49a)$$

$$[J_\pm, V_0] = \sqrt{2}\hbar V_\pm; \quad (49b)$$

$$[J_\pm, V_\mp] = \sqrt{2}\hbar V_0; \quad (49c)$$

$$[J_\pm, V_\pm] = 0. \quad (49d)$$

Chamamos de *vetoriais* os operadores V_q , com as propriedades (49). Os operadores escalares, tais como a energia cinética $P^2/2m$ ou o momento angular L^2 são *escalares* porque permanecem invariantes sob rotação dos eixos x , y e z de coordenadas. Os operadores vetoriais se comportam como vetores quando os mesmos eixos são rodados.

Um exemplo simples é dado pelas seguintes combinações das componentes do momento angular:

$$J_1 \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}J_+; \quad (50)$$

$$J_0 \equiv J_z; \quad (51)$$

$$J_{-1} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}J_-. \quad (52)$$

Os fatores e os sinais nos lados direitos são necessários para garantir que os operadores J_q ($q = -1, 0, 1$) se comportem adequadamente sob rotações dos eixos de coordenadas.

Outro exemplo é dado pelas seguintes combinações das componentes do vetor posição \vec{X} :

$$X_+ \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(X + iY); \quad (53a)$$

$$X_0 \equiv Z; \quad (53b)$$

$$X_{-1} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(X - iY). \quad (53c)$$

Para conferir, considere, por exemplo o comutador

$$[J_+, X_-] = \frac{1}{\sqrt{2}}[J_+, X] + i\frac{1}{\sqrt{2}}[J_+, Y]. \quad (54)$$

Cada um dos termos à direita na Eq. (54) pode ser facilmente calculado:

$$[J_+, X] = [L_x, X] + i[L_y, X], \quad (55)$$

ou seja

$$[J_+, X] = [Y P_z, X] - [Z P_y, Y] + i[Z P_x, X] - i[X P_z, Y]. \quad (56)$$

Os dois primeiros e o último comutador à direita na Eq. (56) são nulos. Basta então lembrar que $[P_x, X] = -i\hbar$ para ver que

$$[J_+, X] = \hbar V_q. \quad (57)$$

Da mesma forma, verificamos que $[J_+, Y] = i\hbar Z$, o que mostra que

$$[J_+, X_{-1}] = \sqrt{2}\hbar Z, \quad (58)$$

resultado que equivale à Eq. (49).

Um terceiro exemplo de operador vetorial é o momento, escrito na forma

$$P_1 \equiv -\frac{1}{\sqrt{2}}(P_x + iP_y); \quad (59a)$$

$$P_0 \equiv P_z; \quad (59b)$$

$$P_{-1} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(P_x - iP_y). \quad (59c)$$

Faça as contas para verificar que $[J_-, P_1] = \sqrt{2}\hbar P_0$, por exemplo.

2. Elementos de matriz

O Teorema de Wigner-Eckart (outro anglicismo) ajuda a calcular os elementos de matriz de operadores vetoriais:

$$\langle j, m_j | V_q | j', m'_j \rangle = \begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ m_j & q & m'_j \end{pmatrix} \langle j || V || j' \rangle, \quad (60)$$

onde $\langle j || V || j' \rangle$, conhecido como o *elemento de matriz invariante* de V ou, mais abreviadamente, como o *invariante* de V , é um número que independe de m_j , m'_j ou q .

Dado um operador V e dois números quânticos j e j' , o coeficiente de Clebsch-Gordan do lado direito da Eq. (60) se anula sempre que $m_j \neq m'_j + q$. Mesmo assim, há $3 \times (2j + 1)$ elementos da forma à esquerda na Eq. (60) que não se anulam. Em aplicações práticas, frequentemente precisaremos de todos eles. O Teorema de Wigner-Eckart reduz o cálculo a um único elemento de matriz, do qual podemos extrair o invariante. De posse do invariante, para calcular todos os demais precisamos apenas computar os coeficientes de Clebsch-Gordan à direita na Eq. (60), o que pode ser feito numericamente com base no procedimento definido na Seção II.F.

3. Demonstração

Para demonstrar o Teorema de Wigner-Eckart, vamos considerar, por exemplo, o elemento de matriz $\langle j, m_j | V_1 | j', m'_j \rangle$. De acordo com a Eq. (49)(b),

$$\langle j, m_j | V_1 | j', m'_j \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \langle j, m_j | [J_+, V_0] | j', m'_j \rangle, \quad (61)$$

ou seja

$$\langle j, m_j | V_1 | j', m'_j \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\hbar} \left(\langle j, m_j | J_+ V_0 | j', m'_j \rangle - \langle j, m_j | V_0 J_+ | j', m'_j \rangle \right). \quad (62)$$

Uma vez que os bras e os kets na Eq. (62) são autoestados de J^2 e J_z , podemos simplificar os elementos de matriz à direita:

$$\begin{aligned} \sqrt{2}\hbar\langle j, m_j | V_1 | j', m'_j \rangle &= \hbar\sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}\langle j, m_j - 1 | V_0 | j', m'_j \rangle \\ &\quad - \hbar\sqrt{j(j+1) - m'_j(m'_j + 1)}\langle j, m_j | V_0 | j', m'_j + 1 \rangle, \end{aligned} \quad (63)$$

ou após reorganização dos dois lados:

$$\sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}\langle j, m_j - 1 | V_0 | j', m'_j \rangle = \sqrt{2}\langle j, m_j | V_1 | j', m'_j \rangle + \sqrt{j(j+1) - m'_j(m'_j + 1)}\langle j, m_j | V_0 | j', m'_j + 1 \rangle, \quad (64)$$

Vamos agora comparar a Eq. (64) com um caso particular da Eq. (45), isto é, para $\ell = 1$ e $m_\ell = 0$. Para facilitar a comparação, vamos também identificar s com j' e m_s com m'_j . Com isso, a Eq. (45) assume a forma

$$\sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}C_{0, m'_j}^{j, m_j - 1} = \sqrt{2}C_{1, m'_j}^{j, m_j} + \sqrt{j'(j'+1) - m'_j(m'_j + 1)}C_{0, m'_j + 1}^{j, m_j}. \quad (65)$$

A Eq. (64) tem três incógnitas: $x = \langle j, m_j - 1 | V_0 | j', m'_j \rangle$, $y = \langle j, m_j | V_1 | j', m'_j \rangle$ e $z = \langle j, m_j | V_0 | j', m'_j + 1 \rangle$. A Eq. (65) tem como incógnitas $x = C_{0, m'_j}^{j, m_j - 1}$, $y = C_{1, m'_j}^{j, m_j}$ e $z = C_{0, m'_j + 1}^{j, m_j}$. As duas igualdades têm portanto a mesma forma:

$$\sqrt{j(j+1) - m_j(m_j - 1)}x = \sqrt{2}y + \sqrt{j'(j'+1) - m'_j(m'_j + 1)}z. \quad (66)$$

De forma análoga, substituindo o comutador $[J_+, V_0]$ por $[J_-, V_0]$ na Eq. (61), obtemos uma equação formalmente idêntica à Eq. (46). Somos tentados a concluir que os elementos de matriz $\langle j, m_j | V_q | j', m'_j \rangle$ ($q = -1, 0, 1$), por obedecerem equações idênticas às que determinam os coeficientes C_{q, m'_j}^{j, m_j} , seriam iguais aos coeficientes de Clebsch-Gordan. Existe, porém, uma diferença: os coeficientes de Clebsch-Gordan são normalizados à unidade, enquanto que a normalização dos elementos de matriz de V_q não é definida *a priori*. Por isso, somente podemos afirmar que os elementos de matriz de V_q são proporcionais aos coeficientes de Clebsch-Gordan C_{q, m'_j}^{j, m_j} , e isso é exatamente o que diz a Eq. (60). Como queríamos demonstrar.

No Eletromagnetismo, aprende-se que uma distribuição de cargas possui momentos de monopolo, dipolo, quadrupolo etc.. A interação da carga (monopolo) com o potencial eletrostático define um operador escalar, como vimos ao tratar do Hamiltoniano do átomo de hidrogênio. A interação do campo elétrico com o momento de dipolo define um operador vetorial. A interação com o momento de quadrupolo define um *operador tensorial de segunda ordem*. Ao momento de octupolo está associado um *operador tensorial de terceira ordem*, e assim por diante. O Teorema de Wigner-Eckart cobre cada um desses operadores, mas os operadores vetoriais serão suficientes para o propósito deste curso.