Física Quântica I / Mecânica Quântica

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

Lição 21

Separação em coordenadas esféricas. Espectro do momento angular.

Potenciais com simetria esférica e o momento angular

- Separação da ESIT em coordenadas esféricas

Álgebra dos operadores de momento angular

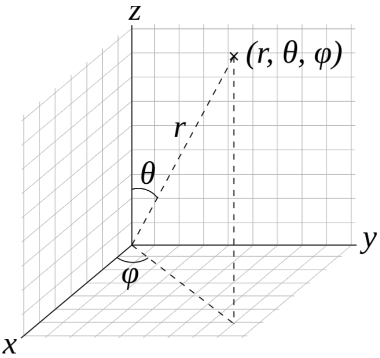
- Relações de comutação
- Operadores de escada

Espectro e autoestados de J^2 e J_z

- Quantização do espectro
- Um exemplo: rotação molecular
- Caraterísticas dos estados $|l, m\rangle$
- Elementos de matriz e representações matriciais

Anexo (demonstrações)

Separação da ESIT em coordenadas esféricas



Separação da ESIT em coordenadas esféricas

Na presença de um potencial isotrópico (potencial central, com simetria esférica),

$$\mathcal{V}(\boldsymbol{r}) = \mathcal{V}(r), \qquad r \equiv |\boldsymbol{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

a solução da ESIT,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\boldsymbol{\nabla}^2 + \mathcal{V}(\boldsymbol{r})\right]\varphi(\boldsymbol{r}) = E\,\varphi(\boldsymbol{r}),$$

é altamente facilitada se trabalharmos em coordenadas esféricas.

- relações de conversão

$$x = r\ \sin\theta\ \cos\phi, \qquad y = r\ \sin\theta\ \sin\phi, \qquad z = r\ \cos\theta, \qquad (0 \le \theta \le \pi, \quad 0 \le \phi < 2\pi)$$

- elemento de volume infinitesimal

$$dxdydx = r^2\ \sin\theta\ dr\,d\theta\,d\phi, \qquad \int f(x,y,z)\,dxdydx = \int \tilde{f}(r,\theta,\phi)\,r^2\ \sin\theta\ dr\,d\theta\,d\phi$$

- operador Laplaciano

$$\boldsymbol{\nabla}^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

Nestas coordenadas, a ESIT adquire a forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) + \mathcal{V}(r)\right]\varphi(r,\theta,\phi) = E\,\varphi(r,\theta,\phi).$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\mathcal{V}(r)\right]\varphi(r,\theta,\phi)=E\,\varphi(r,\theta,\phi)$$

Esta equação às derivadas parciais é separável na forma

$$\varphi(r,\theta,\phi)=R(r)\,Y(\theta,\phi).$$

Substituindo acima,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\mathcal{V}(r)-E\right]R(r)\,Y(\theta,\phi)+\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\right]R(r)\,Y(\theta,\phi)=0$$

multiplicando (à esquerda) por $\frac{2Mr^2}{R(r)\,Y(\theta,\phi)}$,

$$-\frac{\hbar^2 r}{R(r)}\frac{\partial^2[r\,R(r)]}{\partial r^2}+2Mr^2\left[\mathcal{V}(r)-E\right]=\frac{\hbar^2}{Y(\theta,\phi)}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)Y(\theta,\phi)$$

Esta igualdade requer que ambos os lados sejam uma constante, que chamaremos $-\hbar^2 l(l+1)$:

equação angular: $$-\hbar^2\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi)=\hbar^2\,l(l+1)Y(\theta,\phi)$$

equação radial: $$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2}+\mathcal{V}(r)\right]R(r)=E\,R(r)$$

Portanto, num potencial central a ESIT converte-se em duas equações "independentes".

Separação da ESIT para um potencial central

equação angular: $$-\hbar^2\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y(\theta,\phi)=\hbar^2\,l(l+1)\,Y(\theta,\phi)$$

equação radial: $$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{l(l+1)\,\hbar^2}{2Mr^2}+\mathcal{V}(r)\right]R(r)=E\,R(r)$$

A FdO associada à solução com energia E é o produto das duas funções acima:

$$\overbrace{\varphi(\boldsymbol{r})}^{\text{FdO total}}=\underbrace{R(r)}_{\text{componente radial}}\overbrace{Y(\theta,\phi)}^{\text{componente angular}}$$

Implicações genéricas desta separabilidade:

- A equação angular é sempre a mesma para qualquer potencial central!
- O operador diferencial que figura na eq. angular representa o operador $\hat{\mathbf{L}}^2$ (momento angular):

$$\hat{\mathbf{L}}^2=\hat{\mathrm{L}}_x^2+\hat{\mathrm{L}}_y^2+\hat{\mathrm{L}}_z^2\qquad\mapsto\qquad-\hbar^2\left[\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right].$$

Álgebra dos operadores de momento angular

Em física clássica, o momento angular orbital, $\boldsymbol{\mathcal{L}}$, é definido como

$$\boldsymbol{\mathcal{L}} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}, \qquad \mathcal{L}_x = y p_z - z p_y, \qquad \mathcal{L}_y = z p_x - x p_z, \qquad \mathcal{L}_z = x p_y - y p_x.$$

O operador correspondente em mecânica quântica é então

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}}.$$

Das relações canónicas de comutação, decorre que

$$[\hat{\mathrm{R}}_\alpha, \hat{\mathrm{P}}_\beta] = i\hbar\,\delta_{\alpha\beta} \qquad \Rightarrow \qquad [\hat{\mathrm{L}}_\alpha, \hat{\mathrm{L}}_\beta] = i\hbar\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{\mathrm{L}}_\gamma,$$

ou, escrevendo explicitamente:

$$[\hat{\mathrm{L}}_x, \hat{\mathrm{L}}_y] = i\hbar\,\hat{\mathrm{L}}_z, \qquad [\hat{\mathrm{L}}_y, \hat{\mathrm{L}}_z] = i\hbar\,\hat{\mathrm{L}}_x, \qquad [\hat{\mathrm{L}}_z, \hat{\mathrm{L}}_x] = i\hbar\,\hat{\mathrm{L}}_y.$$

Momento angular em mecânica quântica

É qualquer observável $\hat{\mathbf{J}}$, de natureza vetorial, com projeções que obedecem às relações

$$[\hat{\mathrm{J}}_x, \hat{\mathrm{J}}_y] = i\hbar\,\hat{\mathrm{J}}_z, \qquad [\hat{\mathrm{J}}_y, \hat{\mathrm{J}}_z] = i\hbar\,\hat{\mathrm{J}}_x, \qquad [\hat{\mathrm{J}}_z, \hat{\mathrm{J}}_x] = i\hbar\,\hat{\mathrm{J}}_y.$$

Estas relações:

- Determinam completamente o espectro e autoestados da observável $\hat{\mathbf{J}}$.
- Implicam que projeções diferentes são observáveis incompatíveis.

Conjunto completo de observáveis que comutam entre si

Notemos que o quadrado do momento angular comuta com qualquer $\hat{\mathrm{J}}_\alpha$:

$$\hat{\mathrm{J}}^2 \equiv \hat{\mathrm{J}}_x^2 + \hat{\mathrm{J}}_y^2 + \hat{\mathrm{J}}_z^2, \qquad [\hat{\mathrm{J}}^2,\, \hat{\mathrm{J}}_x] = [\hat{\mathrm{J}}^2,\, \hat{\mathrm{J}}_y] = [\hat{\mathrm{J}}^2,\, \hat{\mathrm{J}}_z] = 0.$$

Logo, $\hat{\mathrm{J}}^2$ pode ser medido simultaneamente com qualquer uma componente $\hat{\mathrm{J}}_\alpha$.

Num potencial central, $\hat{\mathrm{J}}^2$ e $\hat{\mathrm{J}}_\alpha$ comutam também com $\hat{\mathrm{H}}$.

Aspeto chave na resolução da ESIT para potenciais centrais

- Os operadores $\hat{\mathrm{H}}$, $\hat{\mathrm{J}}$ e $\hat{\mathrm{J}}_\alpha$ comutam entre si.
- Logo, além da energia, $\hat{\mathrm{J}}^2$ e qualquer projeção $\hat{\mathrm{J}}_\alpha$ são constantes do movimento.
- Os três operadores $\hat{\mathrm{H}}$, $\hat{\mathrm{J}}^2$, $\hat{\mathrm{J}}_z$ podem ser diagonalizados em simultâneo.

Na prática, isto leva-nos a determinar os autoestados de energia que são simultaneamente autoestados de $\hat{\mathrm{J}}^2$ e $\hat{\mathrm{J}}_z^2$: ($\hat{\mathrm{J}}_z$ é escolhido por convenção)

$$\hat{\mathrm{H}}\,|n,j,m\rangle = E_{n,j}\,|n,j,m\rangle$$

$$\hat{\mathrm{J}}^2\,|n,j,m\rangle = j(j+1)\,\hbar^2\,|n,j,m\rangle$$

$$\hat{\mathrm{J}}_z\,|n,j,m\rangle = m\,\hbar\,|n,j,m\rangle$$

A parte mais fácil são os autoestados e valores próprios de $\hat{\mathrm{J}}^2$ e $\hat{\mathrm{J}}_z$. Começaremos então por aí.

Nós podemos

- determinar o conjunto completo de valores próprios de $\hat{\mathrm{J}}^2$ e de $\hat{\mathrm{J}}_z$,
- bem como os respetivos autoestados,

num processo algébrico análogo ao utilizado no caso do oscilador harmónico.

Definição dos operadores de escada

$$\hat{\mathrm{J}}_+ \equiv \hat{\mathrm{J}}_x + i\hat{\mathrm{J}}_y, \qquad \hat{\mathrm{J}}_- \equiv \hat{\mathrm{J}}_x - i\hat{\mathrm{J}}_y, \qquad \text{ou simplesmente} \quad \hat{\mathrm{J}}_\pm \equiv \hat{\mathrm{J}}_x \pm i\hat{\mathrm{J}}_y.$$

Estes operadores têm as relações de comutação seguintes:

$$[J_z, \hat{\mathrm{J}}_\pm] = \pm\hbar\hat{\mathrm{J}}_\pm, \qquad [\hat{\mathrm{J}}_+, \hat{\mathrm{J}}_-] = 2\hbar\hat{\mathrm{J}}_z, \qquad [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathrm{J}}_\pm] = [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathrm{J}}_z] = 0.$$

Quando multiplicados entre si, temos

$$\hat{\mathrm{J}}_+\hat{\mathrm{J}}_- = (\hat{\mathrm{J}}_x + i\hat{\mathrm{J}}_y)(\hat{\mathrm{J}}_x - i\hat{\mathrm{J}}_y) = \hat{\mathrm{J}}_x^2 + \hat{\mathrm{J}}_y^2 + \hbar\hat{\mathrm{J}}_z = \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathrm{J}}_z^2 + \hbar\hat{\mathrm{J}}_z,$$

$$\hat{\mathrm{J}}_-\hat{\mathrm{J}}_+ = (\hat{\mathrm{J}}_x - i\hat{\mathrm{J}}_y)(\hat{\mathrm{J}}_x + i\hat{\mathrm{J}}_y) = \hat{\mathrm{J}}_x^2 + \hat{\mathrm{J}}_y^2 - \hbar\hat{\mathrm{J}}_z = \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathrm{J}}_z^2 - \hbar\hat{\mathrm{J}}_z.$$

Notação para os autovalores e autoestados

$$\hat{\mathbf{J}}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2\,|j,m\rangle, \qquad \hat{\mathrm{J}}_z|j,m\rangle = m\hbar\,|j,m\rangle.$$

Os kets $|j,m\rangle$ representam autoestados normalizados, satisfazendo $\langle j,m|j',m'\rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'}$.

Espectro e autoestados de J^2 e J_z

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2 \, |j,m\rangle, \qquad \hat{\mathrm{J}}_z |j,m\rangle = m\hbar \, |j,m\rangle.$$

É possível mostrar os seguintes resultados:

ver anexo

1. $j \geq 0$
2. $-j \leq m \leq j$
3. $\hat{\mathrm{J}}_- |j,-j\rangle = 0$
4. $\hat{\mathrm{J}}_- |j,m\rangle \propto |j,m-1\rangle$
5. $\hat{\mathrm{J}}_+ |j,j\rangle = 0$
6. $\hat{\mathrm{J}}_+ |j,m\rangle \propto |j,m+1\rangle$

e ainda que

Valores próprios de $\hat{\mathrm{J}}^2$ e de $\hat{\mathrm{J}}_z$

- os valores possíveis para j são

$$0,\ \tfrac{1}{2},\ 1,\ \tfrac{3}{2},\ 2, \ldots \qquad \text{[inteiros e semi-inteiros não negativos]}$$

- para um dado j, os valores possíveis de m são

$$-j,\ -j+1,\ -j+2,\ \ldots,\ j-1,\ j \qquad \text{[há } (2j+1) \text{ valores de } m \text{ para cada } j \text{]}$$

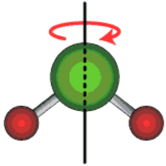
- podemos relacionar os autoestados normalizados $|j,m\rangle$ através de

$$\hat{\mathrm{J}}_\pm \, |j,m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)} \, |j,m\pm 1\rangle$$

Um exemplo – rotação molecular

Como aplicação simples, consideremos o movimento de rotação de uma molécula

Classicamente, teríamos a rotação de um corpo rígido (a molécula):



$$\mathcal{H} = \frac{\mathcal{L}^2}{2I} \xrightarrow{\text{Hamiltoniano quântico}} \hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I}$$

(I: momento de inércia da molécula)

Como apenas aparece o operador $\hat{\mathrm{L}}^2$ no Hamiltoniano, imediatamente concluimos que:

- os autoestados de $\hat{\mathrm{H}}$ são os autoestados de $\hat{\mathbf{L}}^2$;
- o espectro de energia decorre imediatamente:

$$\hat{\mathrm{H}}\,|l,m\rangle = E\,|l,m\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I}|l,m\rangle = E\,|l,m\rangle \quad \Leftrightarrow \quad E_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}.$$

- este espectro de energia associado ao movimento de rotação é quantizado;
- cada energia E_l tem uma degenerescência de $2l+1$.

Como visualizar os estados $|l, m\rangle$

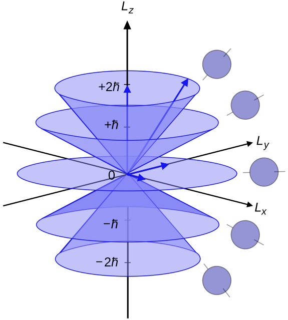
Se expressarmos $\hat{\mathrm{L}}_x$ e $\hat{\mathrm{L}}_y$ em termos de $\hat{\mathrm{L}}_\pm$ obtemos, para o estado $|l, m\rangle$:

$$\langle\hat{\mathrm{L}}_x^2\rangle \equiv \langle l, m|\hat{\mathrm{L}}_x^2|l, m\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[l(l+1) - m^2\right] = \langle\hat{\mathrm{L}}_y^2\rangle, \qquad \langle\hat{\mathrm{L}}_z^2\rangle = m^2\hbar^2, \qquad \langle\hat{\mathbf{L}}^2\rangle = l(l+1)\hbar^2,$$

e também que

$$\langle\hat{\mathrm{L}}_x\rangle = \langle\hat{\mathrm{L}}_y\rangle = 0, \qquad \langle\hat{\mathrm{L}}_z\rangle = \hbar m.$$

Destes resultados resulta a seguinte visualização esquemática do estado $|l, m\rangle$:



- $\boldsymbol{\mathcal{L}}$ como um "vetor" de "magnitude" $\hbar\sqrt{l(l+1)}$;
- a sua projeção z é quantizada, com os valores $-l, -l+1, \ldots, l$;
- a seu ângulo azimutal ϕ no plano $\mathcal{O}xy$ é indefinida;
- o último ponto reflete o facto das incertezas serem

$$\delta L_x = \delta L_y = \hbar\sqrt{\frac{l(l+1) - m^2}{2}} > 0 \qquad \text{(não nulas).}$$

Mas é apenas um "cartoon" da situação física

Porque no estado $|l, m\rangle$, uma medição de $\hat{\mathrm{L}}_x$ ou $\hat{\mathrm{L}}_y$ resultará sempre num dos $2l+1$ valores próprios

$$-l,\ -l+1,\ \ldots,\ -1,\ 0,\ 1,\ \ldots,\ l-1,\ l \qquad \text{(tal como no caso do spin)}$$

Qualquer elemento de matriz pode calcular-se de forma algébrica recorrendo apenas às relações

$$\hat{\mathbf{J}}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2\,|j,m\rangle, \qquad \hat{\mathrm{J}}_z|j,m\rangle = m\hbar\,|j,m\rangle, \qquad \hat{\mathrm{J}}_\pm\,|j,m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)}\,|j,m\pm 1\rangle.$$

Os casos mais simples e diretos são

$$\langle j,m|\hat{\mathrm{J}}_z|j',m'\rangle = m\hbar\,\langle j,m|j',m'\rangle = m\hbar\,\delta_{mm'}\delta_{jj'},$$

$$\langle j,m|\hat{\mathrm{J}}_\pm|j',m'\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m'(m'\pm 1)}\,\langle j,m|j',m'\pm 1\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m'(m'\pm 1)}\,\delta_{j,j'}\delta_{m,m'\pm 1}.$$

A partir do últimos, podemos obter, por exemplo,

$$\begin{aligned}\langle j,m|\hat{\mathrm{J}}_x|j',m'\rangle &= \langle j,m|\frac{\hat{\mathrm{J}}_+ + \hat{\mathrm{J}}_-}{2i}|j',m'\rangle = \frac{\hbar}{2}\,\delta_{j,j'}\\ &\qquad\times\left[\sqrt{j(j+1)-m'(m'+1)}\,\delta_{m,m'+1} + \sqrt{j(j+1)-m'(m'-1)}\,\delta_{m,m'-1}\right]\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}\langle j,m|\hat{\mathrm{J}}_y|j',m'\rangle &= \langle j,m|\frac{\hat{\mathrm{J}}_+ - \hat{\mathrm{J}}_-}{2i}|j',m'\rangle = \frac{\hbar}{2i}\,\delta_{j,j'}\\ &\qquad\times\left[\sqrt{j(j+1)-m'(m'+1)}\,\delta_{m,m'+1} - \sqrt{j(j+1)-m'(m'-1)}\,\delta_{m,m'-1}\right]\end{aligned}$$

Podemos assim construir as representações matriciais dos vários operadores na base $\{|j,m\rangle\}$.

As relações

$$\hat{\mathbf{J}}^2|j,m\rangle = j(j+1)\hbar^2\,|j,m\rangle, \qquad \hat{\mathrm{J}}_z|j,m\rangle = m\hbar\,|j,m\rangle, \qquad \hat{\mathrm{J}}_\pm\,|j,m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m\pm 1)}\,|j,m\pm 1\rangle$$

são suficientes para determinarmos as representações matriciais para j fixo.

Exemplo para $\quad j = 1/2, \qquad m \in \{-1/2, 1/2\}, \qquad$ base: $\{|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle,\, |\tfrac{1}{2},+\tfrac{1}{2}\rangle\}$

$$\hat{\mathrm{J}}_x \mapsto \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}, \qquad \hat{\mathrm{J}}_y \mapsto \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}, \qquad \hat{\mathrm{J}}_z \mapsto \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}, \qquad \hat{\mathbf{J}}^2 \mapsto \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}.$$

Exemplo para $\quad j = 1, \qquad m \in \{-1, 0, 1\}, \qquad$ base: $\{|1,1\rangle,\ |1,0\rangle,\ |1,-1\rangle\ \}$

$$\hat{\mathrm{J}}_x \mapsto \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix}, \ \hat{\mathrm{J}}_y \mapsto \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0 & -i & 0\\ i & 0 & -i\\ 0 & i & 0\end{pmatrix}, \ \hat{\mathrm{J}}_z \mapsto \hbar\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}, \ \hat{\mathbf{J}}^2 \mapsto 2\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}.$$

E assim sucessivamente para qualquer outro valor de j:

Para um dado j, os kets $\{\ |j,-j\rangle,\ |j,-j+1\rangle,\ \ldots,\ |j,j-1\rangle,\ |j,j\rangle\ \}$ definem uma base ortonormal do subespaço associado ao momento angular de "magnitude" j. As matrizes obtêm-se dos elementos na página anterior.

- A solução da ESIT para qualquer potencial central requer conhecer os valores próprios e os autoestados dos operadores $\hat{\mathbf{L}}^2$ e $\hat{\mathrm{L}}_z$.
- Esse espectro pode obter-se de forma algébrica (semelhante ao oscilador harmónico).
- Utilizamos a notação $|j, m\rangle$ para os autoestados de $\hat{\mathbf{J}}^2$ e $\hat{\mathrm{J}}_z$

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 \, |j, m\rangle, \qquad \hat{\mathrm{J}}_z |j, m\rangle = m\hbar \, |j, m\rangle.$$

- Todas as propriedades e resultados decorrem das relações de comutação

$$[\hat{\mathrm{J}}_x, \, \hat{\mathrm{J}}_y] = i\hbar \, \hat{\mathrm{J}}_z, \qquad [\hat{\mathrm{J}}_y, \, \hat{\mathrm{J}}_z] = i\hbar \, \hat{\mathrm{J}}_x, \qquad [\hat{\mathrm{J}}_z, \, \hat{\mathrm{J}}_x] = i\hbar \, \hat{\mathrm{J}}_y.$$

  ...combinadas com os operadores de escada

$$\hat{\mathrm{J}}_+ \equiv \hat{\mathrm{J}}_x + i\hat{\mathrm{J}}_y, \qquad \hat{\mathrm{J}}_- \equiv \hat{\mathrm{J}}_x - i\hat{\mathrm{J}}_y.$$

- Os valores próprios $j(j+1)\hbar^2$ de $\hat{\mathbf{J}}^2$ são quantizados, com j tomando os valores

$$j \in \{0, \; \tfrac{1}{2}, \; 1, \; \tfrac{3}{2}, \; 2, \ldots\}$$ [qualquer inteiro ou semi-inteiro não-negativo].

- Os valores próprios $m\hbar$ de $\hat{\mathrm{J}}_z$ também são quantizados. Para cada valor de j, m será

$$m \in \{-j, \; -j+1, \; -j+2, \; \ldots, \; j-1, \; j\}$$ [existem $(2j+1)$ valores possíveis].

- Os autoestados normalizados $|j, m\rangle$ estão relacionados por

$$\hat{\mathrm{J}}_\pm \, |j, m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \, |j, m \pm 1\rangle.$$

Relativamente aos valores próprios e autoestados dos operadores $\hat{\mathbf{J}}^2$ e $\hat{\mathrm{J}}_z$,

voltar

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 \, |j, m\rangle, \qquad \hat{\mathrm{J}}_z |j, m\rangle = m\hbar \, |j, m\rangle.$$

estabelecemos as seguintes propriedades.

1. Os valores próprios de $\hat{\mathbf{J}}^2$ não podem ser negativos. Logo $j \geq 0$.

Para um estado arbitrário ψ,

$$\langle\psi|\hat{\mathbf{J}}^2|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{\mathrm{J}}_x^2|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{\mathrm{J}}_y^2|\psi\rangle + \langle\psi|\hat{\mathrm{J}}_z^2|\psi\rangle = \|\hat{\mathrm{J}}_x|\psi\rangle\|^2 + \|\hat{\mathrm{J}}_y|\psi\rangle\|^2 + \|\hat{\mathrm{J}}_z|\psi\rangle\|^2 \geq 0$$

Logo, para um autoestado $|j, m\rangle$ em particular,

$$\langle j, m|\hat{\mathbf{J}}^2|j, m\rangle \geq 0 \quad \Rightarrow \quad j(j+1)\hbar^2\langle j, m|j, m\rangle \geq 0 \quad \Rightarrow \quad j(j+1) \geq 0 \quad \Rightarrow \quad j \geq 0 \quad \boxdot$$

2. Para um dado valor de j, os valores próprios de $\hat{\mathrm{J}}_z$ obedecem a $-j \leq m \leq j$

Isto resulta do facto de que

$$\langle j, m|\hat{\mathrm{J}}_+\hat{\mathrm{J}}_-|j, m\rangle = \|\,\hat{\mathrm{J}}_-|j, m\rangle\,\|^2 \geq 0, \qquad \text{e que} \qquad \langle j, m|\hat{\mathrm{J}}_-\hat{\mathrm{J}}_+|j, m\rangle = \|\,\hat{\mathrm{J}}_+|j, m\rangle\,\|^2 \geq 0.$$

Por outro lado,

$$\langle j, m|\hat{\mathrm{J}}_-\hat{\mathrm{J}}_+|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2, \qquad \langle j, m|\hat{\mathrm{J}}_+\hat{\mathrm{J}}_-|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2.$$

Portanto, é necessário satisfazer simultaneamente as duas desigualdades seguintes

$$\begin{cases} j(j+1) - m(m-1) \geq 0 \\ j(j+1) - m(m+1) \geq 0 \end{cases} \quad \begin{cases} (j-m)(j+m+1) \geq 0 \\ (j-m+1)(j+m) \geq 0 \end{cases} \quad \begin{cases} -(j+1) \leq m \leq j \\ -j \leq m \leq j+1 \end{cases} \quad \Rightarrow \quad -j \leq m \leq j \quad \boxdot$$

3. Se $m = -j$, então $\hat{J}_- |j, -j\rangle = 0$

Isso é verdade porque

$$\|\hat{J}_- |j, -j\rangle\|^2 = \langle j, -j|\hat{J}_+\hat{J}_- |j, -j\rangle = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2\big|_{m=-j} = 0 \quad \boxdot$$

4. Se $m > -j$, então $\hat{J}_- |j, m\rangle \propto |j, m-1\rangle$

É verdade porque, relativamente a ser um autoestado de $\hat{\mathbf{J}}^2$:

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_-] = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathbf{J}}^2\hat{J}_- |j, m\rangle = \hat{J}_-\hat{\mathbf{J}}^2|j, m\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \hat{\mathbf{J}}^2\, \hat{J}_- |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2\, \hat{J}_- |j, m\rangle . \quad \boxdot$$

E, relativamente a ser um autoestado de $\hat{J}_z$:

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_-] = -\hbar\, \hat{J}_- \quad \Rightarrow \quad \hat{J}_z\, \hat{J}_- |j, m\rangle = \hat{J}_-\hat{J}_z|j, m\rangle - \hbar\hat{J}_- |j, m\rangle = (m-1)\hbar\, \hat{J}_- |j, m\rangle \quad \boxdot$$

5. Se $m = j$, então $\hat{J}_+ |j, j\rangle = 0$

Análogo à demonstração de (3), mas usando $\hat{J}_+$ em vez de $\hat{J}_-$.

6. Se $m < j$, então $\hat{J}_+ |j, m\rangle \propto |j, m+1\rangle$

Análogo à demonstração de (5), mas usando $\hat{J}_+$ em vez de $\hat{J}_-$.