

Química Teórica & Estrutural

Departamento de Química, Universidade de Coimbra

2013/2014

Aula 7

1. Escreva as componentes L_x , L_y e L_z do vector momento angular orbital clássico.

Res.: $L_x = yp_z - zp_y$, $L_y = zp_x - xp_z$ e $L_z = xp_y - yp_x$.

2. Escreva os operadores associados às componentes do momento angular $\hat{L}_x$ e $\hat{L}_y$.

Res.: $\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y$ e $\hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z$.

3. Calcule os seguintes comutadores: (a) $[\hat{x}, \hat{L}_x]$, $[\hat{x}, \hat{L}_y]$ e $[\hat{x}, \hat{L}_z]$; (b) $[\hat{p}_x, \hat{L}_x]$, $[\hat{p}_x, \hat{L}_y]$ e $[\hat{p}_x, \hat{L}_z]$; (c) $[\hat{x}, \hat{L}^2]$ e $[\hat{p}_x, \hat{L}^2]$, usando os resultados de (a) e (b). [Relembrar regras de comutadores: $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$].

Res.:

a)

$$[\hat{x}, \hat{L}_x] = 0$$

pois L_x não tem componentes x .

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{L}_y] &= [x, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] = [x, z\hat{p}_x] - [x, x\hat{p}_z] \\ &= \cancel{[x, z]}\hat{p}_x + z[x, \hat{p}_x] - \{[\cancel{x}, \cancel{x}]\hat{p}_z + x[\cancel{x}, \cancel{p}_z]\} \\ &= z[x, \hat{p}_x] = i\hbar z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{L}_z] &= [x, x\hat{p}_y - y\hat{p}_x] = [x, x\hat{p}_y] - [x, y\hat{p}_x] \\ &= \cancel{[x, x]}\hat{p}_y + x[\cancel{x}, \cancel{p}_y] - \{[\cancel{x}, \cancel{y}]\hat{p}_x + y[x, \hat{p}_x]\} \\ &= -y[x, \hat{p}_x] = -i\hbar y \end{aligned}$$

b)

$$[\hat{p}_x, \hat{L}_x] = 0$$

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x, \hat{L}_y] &= [\hat{p}_x, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] = [\hat{p}_x, z\hat{p}_x] - [\hat{p}_x, x\hat{p}_z] \\ &= \cancel{[\hat{p}_x, z]}\hat{p}_x + z[\cancel{\hat{p}_x}, \cancel{p}_x] - \{[\hat{p}_x, x]\hat{p}_z + x[\hat{p}_x, \cancel{p}_z]\} \\ &= -[\hat{p}_x, x]\hat{p}_z = [x, \hat{p}_x]\hat{p}_z = i\hbar\hat{p}_z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\hat{p}_x, \hat{L}_z] &= [\hat{p}_x, x\hat{p}_y - y\hat{p}_x] = [\hat{p}_x, x\hat{p}_y] - [\hat{p}_x, y\hat{p}_x] \\
&= [\hat{p}_x, x]\hat{p}_y + x[\cancel{\hat{p}_x}, \hat{p}_y] - \{[\cancel{\hat{p}_x}, y]\hat{p}_x + y[\cancel{\hat{p}_x}, \hat{p}_x]\} \\
&= [\hat{p}_x, x]\hat{p}_y = -[x, \hat{p}_x]\hat{p}_y = -i\hbar\hat{p}_y
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[x, \hat{L}^2] &= [x, \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2] = [\cancel{x, \hat{L}_x^2}] + [x, \hat{L}_y^2] + [x, \hat{L}_z^2] \\
&= [x, \hat{L}_y]\hat{L}_y + \hat{L}_y[x, \hat{L}_y] + [x, \hat{L}_z]\hat{L}_z + \hat{L}_z[x, \hat{L}_z] \\
&= i\hbar \left(z\hat{L}_y + \hat{L}_y z - x\hat{L}_z - \hat{L}_z x \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\hat{p}_x, \hat{L}^2] &= [\hat{p}_x, \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2] = [\cancel{\hat{p}_x, \hat{L}_x^2}] + [\hat{p}_x, \hat{L}_y^2] + [\hat{p}_x, \hat{L}_z^2] \\
&= [\hat{p}_x, \hat{L}_y]\hat{L}_y + \hat{L}_y[\hat{p}_x, \hat{L}_y] + [\hat{p}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_z + \hat{L}_z[\hat{p}_x, \hat{L}_z] \\
&= i\hbar \left(\hat{p}_z\hat{L}_y + \hat{L}_y\hat{p}_z - \hat{p}_y\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{p}_y \right)
\end{aligned}$$

4. Determine os seguintes comutadores $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$, $[\hat{L}_y, \hat{L}_z]$ e $[\hat{L}_z, \hat{L}_x]$.

Res.:

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] \\
&= [y\hat{p}_z, z\hat{p}_x] - [\cancel{y\hat{p}_z, x\hat{p}_z}] - [\cancel{z\hat{p}_y, z\hat{p}_x}] + [z\hat{p}_y, x\hat{p}_z] \\
&= [y\hat{p}_z, z]\hat{p}_x + z[\cancel{y\hat{p}_z}, \hat{p}_x] + [\cancel{z\hat{p}_y}, x]\hat{p}_z + x[z\hat{p}_y, \hat{p}_z] \\
&= \{y[\hat{p}_z, z] + [\cancel{y}, \cancel{z}]\hat{p}_z\}\hat{p}_x + x\{z[\cancel{\hat{p}_y}, \hat{p}_z] + [z, \hat{p}_z]\hat{p}_y\} \\
&= y\{-[z, \hat{p}_z]\}\hat{p}_x + x[z, \hat{p}_z]\hat{p}_y \\
&= -i\hbar y\hat{p}_x + i\hbar x\hat{p}_y = i\hbar(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = i\hbar\hat{L}_z
\end{aligned}$$

Por permutação cíclica: $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$ e $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$.

5. Calcule o comutador $[\hat{L}_z, \hat{L}^2]$. O que concluí?

Res.:

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_z, \hat{L}^2] &= [\hat{L}_z, \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2] \\
&= [\hat{L}_z, \hat{L}_x^2] + [\hat{L}_z, \hat{L}_y^2] + [\cancel{\hat{L}_z, \hat{L}_z^2}] \\
&= [\hat{L}_z, \hat{L}_x]\hat{L}_x + \hat{L}_x[\hat{L}_z, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_y]\hat{L}_y + \hat{L}_y[\hat{L}_z, \hat{L}_y] \\
&= i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x + i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y - [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{L}_y + \hat{L}_y\{-[\hat{L}_y, \hat{L}_z]\} \\
&= i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x + i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y - i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y + \hat{L}_y\{-i\hbar\hat{L}_x\} = 0
\end{aligned}$$

Ou seja, $\hat{L}_z$ e $\hat{L}^2$ são variáveis que podem ser medidas simultaneamente, apresentado um conjunto de funções próprias comuns.

6. Sabendo que a relação de incerteza entre dois operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ é dada por:

$$(\Delta\hat{A})^2(\Delta\hat{B})^2 \geq \left(\left| \frac{\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{2i} \right| \right)^2$$

determine a relação de incerteza entre $\hat{L}_x$ e $\hat{L}_y$.

Res.:

$$\left(\left| \frac{\langle [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \rangle}{2i} \right| \right)^2 = \left(\left| \frac{i\hbar \langle \hat{L}_z \rangle}{2i} \right| \right)^2$$

$$\Delta\hat{L}_x \Delta\hat{L}_y \geq \frac{\hbar}{2} \langle \hat{L}_z \rangle$$

7. Mostre que $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar\hat{J}_z$, $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar\hat{J}_\pm$ e $[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0$.

Res.:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_+, \hat{J}_-] &= [\hat{J}_x + i\hat{J}_y, \hat{J}_x - i\hat{J}_y] \\ &= \cancel{[\hat{J}_x, \hat{J}_x]} + [\hat{J}_x, -i\hat{J}_y] + [i\hat{J}_y, \hat{J}_x] + \cancel{[i\hat{J}_y, -i\hat{J}_y]} \\ &= -i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] + i\{-[\hat{J}_x, \hat{J}_y]\} = -2i(i\hbar\hat{J}_z) = -2i^2\hbar\hat{J}_z = 2\hbar\hat{J}_z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] &= [\hat{J}_z, \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \pm [\hat{J}_z, i\hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_y \pm i(-[\hat{J}_y, \hat{J}_z]) \\ &= i\hbar\hat{J}_y \pm i(-i\hbar\hat{J}_x) = \hbar(i\hat{J}_y \pm \hat{J}_x) \\ &= \pm\hbar(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y) = \pm\hbar\hat{J}_\pm \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] &= [\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2, \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y] \\ &= [\hat{J}_x^2, \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y] + [\hat{J}_y^2, \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y] + [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y] \\ &= \cancel{[\hat{J}_x^2, \hat{J}_x]} \pm i[\hat{J}_x^2, \hat{J}_y] + [\hat{J}_y^2, \hat{J}_x] \pm i[\hat{J}_y^2, \hat{J}_y] + [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x] \pm i[\hat{J}_z^2, \hat{J}_y] \\ &= [\hat{J}_y^2, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z^2, \hat{J}_x] \pm i\{[\hat{J}_x^2, \hat{J}_y] + [\hat{J}_z^2, \hat{J}_y]\} \\ &= \hat{J}_y[\hat{J}_y, \hat{J}_x] + [\hat{J}_y, \hat{J}_x]\hat{J}_y + \hat{J}_z[\hat{J}_z, \hat{J}_x] + [\hat{J}_z, \hat{J}_x]\hat{J}_z \\ &\quad \pm i\{\hat{J}_x[\hat{J}_x, \hat{J}_y] + [\hat{J}_x, \hat{J}_y]\hat{J}_x + \hat{J}_z[\hat{J}_z, \hat{J}_y] + [\hat{J}_z, \hat{J}_y]\hat{J}_z\} \\ &= \hat{J}_y(-i\hbar\hat{J}_z) + (-i\hbar\hat{J}_z)\hat{J}_y + i\hbar\hat{J}_z\hat{J}_y + i\hbar\hat{J}_y\hat{J}_z \\ &\quad \pm i\{i\hbar\hat{J}_x\hat{J}_z + i\hbar\hat{J}_z\hat{J}_x + \hat{J}_z(-i\hbar\hat{J}_x) + (-i\hbar\hat{J}_x)\hat{J}_z\} = 0 \end{aligned}$$

8. Determine $\hat{J}_+\hat{J}_-$ e $\hat{J}_-\hat{J}_+$ em função de $\hat{J}^2$ e $\hat{J}_z$. Obtenha uma expressão para $\hat{J}^2$ em função de $\hat{J}_+$, $\hat{J}_-$ e $\hat{J}_z$.

Res.: Sabendo que $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$,

$$\begin{aligned}
 \hat{J}_+\hat{J}_- &= (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)(\hat{J}_x - i\hat{J}_y) \\
 &= \hat{J}_x^2 - i\hat{J}_x\hat{J}_y + i\hat{J}_y\hat{J}_x - i^2\hat{J}_y^2 \\
 &= \underbrace{\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2}_{=\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2} - i(\hat{J}_x\hat{J}_y - \hat{J}_y\hat{J}_x) \\
 &= \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - i(i\hbar\hat{J}_z) = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z \\
 \hat{J}_-\hat{J}_+ &= (\hat{J}_x - i\hat{J}_y)(\hat{J}_x + i\hat{J}_y) \\
 &= \hat{J}_x^2 + i\hat{J}_x\hat{J}_y - i\hat{J}_y\hat{J}_x - i^2\hat{J}_y^2 \\
 &= \underbrace{\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2}_{=\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2} + i(\hat{J}_x\hat{J}_y - \hat{J}_y\hat{J}_x) \\
 &= \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + i[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + i(i\hbar\hat{J}_z) = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z
 \end{aligned}$$

Usando os dois resultados anteriores e somando as duas equações, obtém-se

$$\begin{aligned}
 \hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+ &= 2\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z^2 \\
 \hat{J}^2 &= \frac{1}{2} \left(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+ \right) + \hat{J}_z^2
 \end{aligned}$$

9. Mostre que $\hat{J}_z\hat{J}_\pm|\alpha, \beta\rangle = \hbar(\beta \pm 1)\hat{J}_\pm|\alpha, \beta\rangle$, conhecendo o resultado do comutador $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm]$.

NB: Todos os resultados a partir deste exercício usam-se as equações de Schrödinger:

$$\begin{aligned}
 \hat{J}^2|\alpha, \beta\rangle &= \hbar^2\alpha|\alpha, \beta\rangle \\
 \hat{J}_z|\alpha, \beta\rangle &= \hbar\beta|\alpha, \beta\rangle \\
 \hat{J}_\pm|\alpha, \beta\rangle &= C_\pm|\alpha, \beta \pm 1\rangle
 \end{aligned}$$

Res.: Sabendo que $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm \hbar \hat{J}_\pm = \hat{J}_z \hat{J}_\pm - \hat{J}_\pm \hat{J}_z$,

$$\begin{aligned}\hat{J}_z \hat{J}_\pm &= \hat{J}_\pm \hat{J}_z \pm \hbar \hat{J}_\pm \\ \hat{J}_z \hat{J}_\pm |\alpha, \beta\rangle &= (\hat{J}_\pm \hat{J}_z \pm \hbar \hat{J}_\pm) |\alpha, \beta\rangle \\ &= \hat{J}_\pm \hat{J}_z |\alpha, \beta\rangle \pm \hbar \hat{J}_\pm |\alpha, \beta\rangle \\ &= \hat{J}_\pm \hbar \beta |\alpha, \beta\rangle \pm \hbar \hat{J}_\pm |\alpha, \beta\rangle \\ &= \hbar(\beta \pm 1) \hat{J}_\pm |\alpha, \beta\rangle\end{aligned}$$

10. Sabendo que $\hat{J}_- \hat{J}_+ |\alpha, \beta_{\max}\rangle = 0$, mostre que $\alpha = \beta_{\max}(\beta_{\max} + 1)$, sabendo que $\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z$.

Res.: Escrevendo a equação dada e multiplicando à esquerda por $\langle \alpha, \beta_{\max} |$:

$$\begin{aligned}\langle \alpha, \beta_{\max} | \hat{J}_- \hat{J}_+ |\alpha, \beta_{\max}\rangle &= 0 \\ &= \langle \alpha, \beta_{\max} | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z |\alpha, \beta_{\max}\rangle\end{aligned}\tag{1}$$

$$\begin{aligned}&= \langle \alpha, \beta_{\max} | \hat{J}^2 |\alpha, \beta_{\max}\rangle - \langle \alpha, \beta_{\max} | \hat{J}_z^2 |\alpha, \beta_{\max}\rangle - \langle \alpha, \beta_{\max} | \hbar \hat{J}_z |\alpha, \beta_{\max}\rangle \\ &= \hbar^2 \alpha - \hbar^2 \beta_{\max}^2 - \hbar^2 \beta_{\max} \\ &= \hbar^2 (\alpha - \beta_{\max}^2 - \beta_{\max}) = 0 \\ \alpha &= \beta_{\max}(\beta_{\max} + 1)\end{aligned}\tag{2}$$

NB: Todos os resultados a partir deste exercício usam $\alpha = j(j+1)$ e $\beta = m$ para os valores próprios.

11. Sabendo que $\hat{J}_\pm |j, m\rangle = C_{jm,\pm} |j, m \pm 1\rangle$, mostre que $|C_{jm,\pm}|^2 = \langle j, m | \hat{J}_\mp \hat{J}_\pm |j, m\rangle$.

Res.: Mutiplicando pelo conjugado de $\hat{J}_\pm |j, m\rangle$ e usando a equação dada:

$$\begin{aligned}(\hat{J}_\pm |j, m\rangle)^* \hat{J}_\pm |j, m\rangle &= (C_{jm,\pm} |j, m \pm 1\rangle)^* (C_{jm,\pm} |j, m \pm 1\rangle) \\ &= |C_{jm,\pm}|^2 \langle j, m \pm 1 | j, m \pm 1 \rangle = |C_{jm,\pm}|^2\end{aligned}$$

Por outro lado $(\hat{J}_\pm |j, m\rangle)^* = \langle j, m | (\hat{J}_\pm)^*$, e como

$$\begin{aligned}\hat{J}_\pm &= \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y \\ (\hat{J}_\pm)^* &= (\hat{J}_x \pm i \hat{J}_y)^* = (\hat{J}_x \pm i^* \hat{J}_y) = (\hat{J}_x \mp i \hat{J}_y) = \hat{J}_\mp\end{aligned}$$

Logo:

$$|C_{jm,\pm}|^2 = \langle j, m | \hat{J}_\mp \hat{J}_\pm |j, m\rangle\tag{3}$$

12. Partindo do resultado anterior mostre que: $C_{jm,\pm} = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}$.

Res.: Sabendo que $\hat{J}_{\mp}\hat{J}_{\pm} = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z$:

$$\begin{aligned}
|C_{jm,\pm}|^2 &= \langle j, m | \hat{J}_{\mp}\hat{J}_{\pm} | j, m \rangle \\
&= \langle j, m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \mp \hbar\hat{J}_z | j, m \rangle \\
&= \langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle - \langle j, m | \hat{J}_z^2 | j, m \rangle \mp \hbar\langle j, m | \hat{J}_z | j, m \rangle \\
&= \hbar^2 j(j+1) \langle j, m | j, m \rangle - \hbar m \langle j, m | \hat{J}_z | j, m \rangle \pm \hbar^2 m \langle j, m | j, m \rangle \\
&= \hbar^2 j(j+1) - \hbar^2 m^2 \langle j, m | j, m \rangle \pm \hbar^2 m \\
C_{jm,\pm} &= \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}
\end{aligned}$$

13. Considere um estado do momento angular $|j, m\rangle$: Mostre que (a) $\Delta\hat{J}_z = 0$; (b) Determine os valores expectáveis $\langle\hat{J}^2\rangle$, $\langle\hat{J}_x\rangle$, $\langle\hat{J}_y\rangle$ e $\langle\hat{J}_x^2\rangle$.

Res.: (a) Sabendo que $\Delta\hat{A}^2 = \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2$, podemos escrever:

$$\Delta\hat{J}_z = \sqrt{\langle\hat{J}_z^2\rangle - \langle\hat{J}_z\rangle^2}$$

Os valores expectáveis serão calculados através da equação de Schrödinger para $\hat{J}_z$.

$$\begin{aligned}
\langle\hat{J}_z^2\rangle &= \langle j, m | \hat{J}_z^2 | j, m \rangle \\
&= \hbar m \langle j, m | \hat{J}_z | j, m \rangle = m^2 \hbar^2 \\
\langle\hat{J}_z\rangle &= \langle j, m | \hat{J}_z | j, m \rangle \\
&= \hbar m
\end{aligned}$$

Logo:

$$\begin{aligned}
\Delta\hat{J}_z &= \sqrt{\langle\hat{J}_z^2\rangle - \langle\hat{J}_z\rangle^2} \\
&= \sqrt{m^2 \hbar^2 - (m\hbar)^2} = 0
\end{aligned}$$

(b)

$$\begin{aligned}
\langle \hat{J}^2 \rangle &= \langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle \\
&= j(j+1)\hbar^2 \\
\langle \hat{J}_x \rangle &= \langle j, m | \hat{J}_x | j, m \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}_+ + \hat{J}_- | j, m \rangle \\
&= \frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}_+ | j, m \rangle + \frac{1}{2} \langle j, m | \hat{J}_- | j, m \rangle \\
&= \frac{1}{2} C_+ \langle j, m | j, m+1 \rangle + \frac{1}{2} C_- \langle j, m | j, m-1 \rangle = 0
\end{aligned}$$

Notar que os produtos internos $\langle j, m | j, m \pm 1 \rangle = 0$ devido a ortogonalidade das funções de onda consideradas.

$$\begin{aligned}
\langle \hat{J}_y \rangle &= \langle j, m | \hat{J}_y | j, m \rangle \\
&= \frac{1}{2i} \langle j, m | \hat{J}_+ - \hat{J}_- | j, m \rangle \\
&= \frac{1}{2i} \langle j, m | \hat{J}_+ | j, m \rangle - \frac{1}{2i} \langle j, m | \hat{J}_- | j, m \rangle \\
&= \frac{1}{2i} C_+ \langle j, m | j, m+1 \rangle - \frac{1}{2i} C_- \langle j, m | j, m-1 \rangle = 0
\end{aligned}$$

$$\langle \hat{J}_x^2 \rangle = \langle j, m | \hat{J}_x^2 | j, m \rangle$$

Partindo das expressões de $\hat{J}_x^2$ e $\hat{J}_y^2$ e calculando o valor expectável (multiplicação pelo bra e ket), podemos escrever

$$\begin{aligned}
\langle \hat{J}_x^2 \rangle &= [(\langle \hat{J}_+ \rangle + \langle \hat{J}_- \rangle)/2]^2 = (\langle \hat{J}_+^2 \rangle + \langle \hat{J}_+ \rangle \langle \hat{J}_- \rangle + \langle \hat{J}_- \rangle \langle \hat{J}_+ \rangle + \langle \hat{J}_-^2 \rangle)/4 \\
\langle \hat{J}_y^2 \rangle &= [(\langle \hat{J}_+ \rangle - \langle \hat{J}_- \rangle)/(2i)]^2 = (\langle \hat{J}_+^2 \rangle - \langle \hat{J}_+ \rangle \langle \hat{J}_- \rangle - \langle \hat{J}_- \rangle \langle \hat{J}_+ \rangle + \langle \hat{J}_-^2 \rangle)/(-4)
\end{aligned}$$

e pela condição de ortogonalidade $\langle \hat{J}_+^2 \rangle = \langle \hat{J}_-^2 \rangle = 0$ (sobe ou desce o ket duas unidades para $C_\pm^2 \langle j, m | j, m \pm 2 \rangle$), verifica-se que $\langle \hat{J}_x^2 \rangle = \langle \hat{J}_y^2 \rangle = (\langle \hat{J}_+ \rangle \langle \hat{J}_- \rangle + \langle \hat{J}_- \rangle \langle \hat{J}_+ \rangle)/4$. Sabendo ainda que $\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2$, logo

$$\langle \hat{J}_x^2 \rangle = \langle \hat{J}_y^2 \rangle = \frac{1}{2} (\langle \hat{J}^2 \rangle - \langle \hat{J}_z^2 \rangle)$$

Substituindo na expressão do valor expectável, obtém-se

$$\begin{aligned}\langle \hat{J}_x^2 \rangle &= \langle j, m | \hat{J}_x^2 | j, m \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle j, m | \hat{J}^2 | j, m \rangle - \langle j, m | \hat{J}_z^2 | j, m \rangle \right) \\ &= \frac{1}{2} (j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2) = \frac{1}{2}\hbar^2 (j(j+1) - m^2)\end{aligned}$$

14. Considere um sistema com momento angular orbital $l = 1$ caracterizado pelo estado:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1, 1\rangle - \frac{1}{2}|1, 0\rangle + \frac{1}{2}|1, -1\rangle$$

Mostre $\langle \hat{L}_y \rangle = 0$.

Res.: O valor expectável de $\hat{L}_y$ pode ser escrito em termos da função de onda ψ que é combinação linear da base $|1, \pm 1\rangle$ e $|1, 0\rangle$ ($|l, \pm m\rangle$) e $\hat{L}_y = (\hat{L}_+ - \hat{L}_-)/2i$

$$\begin{aligned}\langle \hat{L}_y \rangle &= \langle \psi | \hat{L}_y | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2i} \langle \psi | \hat{L}_+ - \hat{L}_- | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2i} \langle \psi | \hat{L}_+ | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{L}_- | \psi \rangle\end{aligned}$$

Substituindo a expressão da função de onda temos (para simplificar a notação vamos em primeiro lugar apenas substituir o ket):

$$\begin{aligned}\langle \psi | \hat{L}_+ | \psi \rangle &= \langle \psi | \hat{L}_+ \left(\frac{1}{\sqrt{2}}|1, 1\rangle - \frac{1}{2}|1, 0\rangle + \frac{1}{2}|1, -1\rangle \right) \\ &= \langle \psi | \hat{L}_+ \frac{1}{\sqrt{2}}|1, 1\rangle + \langle \psi | \hat{L}_+ \left(-\frac{1}{2} \right) |1, 0\rangle + \langle \psi | \hat{L}_+ \frac{1}{2}|1, -1\rangle\end{aligned}$$

Para cada termo teremos (recordar as equações de Schrödinger para os operadores escada):

$$\begin{aligned}\hat{L}_+ \frac{1}{\sqrt{2}}|1, 1\rangle &= 0 \quad \text{Operador subida sobre } m_{max} \\ \hat{L}_+ \left(-\frac{1}{2} \right) |1, 0\rangle &= \left(-\frac{1}{2} \right) \hbar \sqrt{1(1+1) - 0(0+1)} |1, 0+1\rangle = \left(-\frac{1}{2} \right) \sqrt{2}\hbar |1, 1\rangle \\ \hat{L}_+ \frac{1}{2}|1, -1\rangle &= \frac{1}{2} \hbar \sqrt{1(1+1) - (-1)(-1+1)} |1, -1+1\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{2}\hbar |1, 0\rangle\end{aligned}$$

Multiplicando à esquerda por $\langle\psi|$ (não esquecer os coeficientes!) e devido à condição de ortogonalidade:

$$\begin{aligned}
\langle\psi|\hat{L}_+\frac{1}{\sqrt{2}}|1,1\rangle &= 0 \\
\langle\psi|\hat{L}_+\left(-\frac{1}{2}\right)|1,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\langle 1,1|\hat{L}_+\left(-\frac{1}{2}\right)|1,0\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(-\frac{1}{2}\right)\sqrt{2}\hbar\langle 1,1|1,1\rangle = -\frac{1}{2}\hbar \\
\langle\psi|\hat{L}_+\frac{1}{2}|1,-1\rangle &= -\frac{1}{2}\langle 1,0|\hat{L}_+\frac{1}{2}|1,-1\rangle \\
&= -\frac{1}{2}\frac{1}{2}\hbar\sqrt{2}\langle 1,0|1,0\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{4}\hbar \\
\langle\psi|\hat{L}_+|\psi\rangle &= 0 - \frac{1}{2}\hbar - \frac{\sqrt{2}}{4}\hbar
\end{aligned}$$

Aplicando o mesmo raciocínio a $\langle L_- \rangle$

$$\begin{aligned}
\langle\psi|\hat{L}_-|\psi\rangle &= \langle\psi|\hat{L}_-|\left(\frac{1}{\sqrt{2}}|1,1\rangle - \frac{1}{2}|1,0\rangle + \frac{1}{2}|1,-1\rangle\right) \\
&= \langle\psi|\hat{L}_-\frac{1}{\sqrt{2}}|1,1\rangle - \langle\psi|\hat{L}_-\left(-\frac{1}{2}\right)|1,0\rangle + \langle\psi|\hat{L}_-\frac{1}{2}|1,-1\rangle
\end{aligned}$$

Para cada termo teremos (recordar as equações de Schrödinger para os operadores escada):

$$\begin{aligned}
\hat{L}_-\frac{1}{\sqrt{2}}|1,1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\hbar\sqrt{1(1+1)-1(1-1)}|1,1-1\rangle = \hbar|1,0\rangle \\
\hat{L}_-\left(-\frac{1}{2}\right)|1,0\rangle &= \left(-\frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{1(1+1)-0(0-1)}|1,0-1\rangle = \left(-\frac{1}{2}\right)\sqrt{2}\hbar|1,-1\rangle \\
\hat{L}_-\frac{1}{2}|1,-1\rangle &= 0 \quad \text{Operador descida sobre } m_{min}
\end{aligned}$$

Multiplicando à esquerda por $\langle\psi|$ (não esquecer os coeficientes!) e devido à

condição de ortogonalidade:

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \hat{L}_- \frac{1}{\sqrt{2}} | 1, 1 \rangle &= -\frac{1}{2} \langle 1, 0 | \hat{L}_- \frac{1}{\sqrt{2}} | 1, 1 \rangle \\
&= -\frac{1}{2} \hbar \langle 1, 0 | 1, 0 \rangle = -\frac{1}{2} \hbar \\
\langle \psi | \hat{L}_- \left(-\frac{1}{2} \right) | 1, 0 \rangle &= \frac{1}{2} \langle 1, -1 | \hat{L}_- \left(-\frac{1}{2} \right) | 1, 0 \rangle \\
&= \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \right) \sqrt{2} \hbar \langle 1, -1 | 1, -1 \rangle = -\frac{\sqrt{2}}{4} \hbar \\
\langle \psi | \hat{L}_- \frac{1}{2} | 1, -1 \rangle &= 0 \\
\langle \psi | \hat{L}_- | \psi \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \hbar - \frac{\sqrt{2}}{4} \hbar + 0
\end{aligned}$$

Usando os valores calculados, obtém-se

$$\begin{aligned}
\langle \hat{L}_y \rangle &= \frac{1}{2i} \langle \psi | \hat{L}_+ | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{L}_- | \psi \rangle \\
&= \frac{1}{2i} \left(-\frac{1}{2} \hbar - \frac{\sqrt{2}}{4} \hbar + \frac{1}{2} \hbar + \frac{\sqrt{2}}{4} \hbar \right) = 0
\end{aligned}$$

15. Seja $j = 3/2$: (a) Quais os valores possíveis de m que podem ser medidos; (b) Usando a notação de Dirac, escreva a representação dos operadores $\hat{J}_z$, $\hat{J}_+$ e $\hat{J}_-$; (c) Construa o operador $\hat{J}_x$ a partir de $\hat{J}_+$ e $\hat{J}_-$.

Res.: (a) Sendo $j = 3/2$ e $m = [-j, j]$, os valores possíveis de serem medidos são: $m = -3/2$, $m = -3/2 + 1 = -1/2$, $m = -1/2 + 1 = 1/2$ e $m = 1/2 + 1 = 3/2$.

(b) Existindo quatros valores de m a representação matricial será dada por matrizes de dimensão 4×4 . Sendo a base de funções $|j, m\rangle$ (ou simplificando por $|m\rangle$ dado que $j = 3/2$), e verificando a condição de ortogonalidade $\langle m' | m \rangle = \delta_{m'm}$ os termos não-nulos serão os elementos da diagonal:

$$\begin{aligned}
\langle 3/2 | \hat{J}_z | 3/2 \rangle &= 3/2 \hbar \\
\langle 1/2 | \hat{J}_z | 1/2 \rangle &= 1/2 \hbar \\
\langle -1/2 | \hat{J}_z | -1/2 \rangle &= -1/2 \hbar \\
\langle -3/2 | \hat{J}_z | -3/2 \rangle &= -3/2 \hbar
\end{aligned}$$

No caso os operadores escada, a acção do operador sobre o estado faz com que este suba ou desca uma unidade. Desta forma para $\hat{J}_+$, toda a coluna com $\langle m|\hat{J}_+|3/2\rangle = 0$ pois o operador escada não pode subir mais que $m_{max} = 3/2$. Ficam apenas os termos:

$$\begin{aligned}\langle 3/2|\hat{J}_+|1/2\rangle &= \hbar\sqrt{3/2(3/2+1) - 1/2(1/2+1)} = \sqrt{3}\hbar \\ \langle 1/2|\hat{J}_+|-1/2\rangle &= \hbar\sqrt{3/2(3/2+1) - (-1/2)(-1/2+1)} = \sqrt{4}\hbar \\ \langle -1/2|\hat{J}_z|-3/2\rangle &= \hbar\sqrt{3/2(3/2+1) - (-3/2)(-3/2+1)} = \sqrt{3}\hbar\end{aligned}$$

O operador descida tem a coluna com $\langle m|\hat{J}_-|-3/2\rangle = 0$ pois o operador escada não pode descer mais que $m_{min} = -3/2$, ficando apenas os termos

$$\begin{aligned}\langle 1/2|\hat{J}_+|3/2\rangle &= \hbar\sqrt{3/2(3/2+1) - 3/2(3/2-1)} = \sqrt{3}\hbar \\ \langle -1/2|\hat{J}_z|1/2\rangle &= \hbar\sqrt{3/2(3/2+1) - 1/2(1/2-1)} = \sqrt{4}\hbar \\ \langle -3/2|\hat{J}_z|-1/2\rangle &= \hbar\sqrt{3/2(3/2+1) - (-1/2)(-1/2-1)} = \sqrt{3}\hbar\end{aligned}$$

(c) Sabendo que $\hat{J}_x = (\hat{J}_+ + \hat{J}_-)/2$ e conhecidas as matrizes, podemos escrever

$$\begin{aligned}\hat{J}_x &= \frac{1}{2}\hbar \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2}\hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2}\hbar \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & \sqrt{4} & 0 \\ 0 & \sqrt{4} & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}\end{aligned}$$