

Aula 6 Postulados da Mecânica Quântica

Os postulados da MQ condensam nosso entendimento de mecânica ondulatória, interpretação probabilística e as ferramentas matemáticas que foram introduzidas.

Aqui nos concentramos nos postulados da teoria quântica não-relativista aplicados a uma partícula em uma dimensão espacial. A generalização para 3 dimensões e muitas partículas será discutida depois, mas os postulados aqui apresentados serão ainda válidos.

I) O estado de uma partícula é representado por um vetor $|\Psi(t)\rangle$ num espaço de Hilbert.

Como veremos mais tarde, esse vetor projetado na base $\{|x\rangle\}$, onde x é a posição da partícula resulta na função de onda $\Psi(x,t)$

ie

$$\langle x | \Psi(t) \rangle = \Psi(x,t)$$

Na mecânica clássica, o estado da partícula é definido especificando

$$x(t), p(t) \quad (\text{ou } \dot{x}(t))$$

Isto resulta em

$$x(t) \quad \underline{\underline{t}}$$

Na MQ, só precisamos $|\psi(t)\rangle$. MAS parece que para saber a evolução em t também precisamos a derivada

$$\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt}$$

Isto será discutido nos postulados IV.

III) As variáveis x e p são agora representadas pelos operadores

$$X \quad \text{e} \quad P$$

satisfazendo, na base $\{|x\rangle\}$:

$$\langle x|X|x'\rangle = x \delta(x-x')$$

$$\text{e } \langle x|P|x'\rangle = -i\hbar \delta'(x-x')$$

Variáveis clássicas que dependem de x e p

(3)

São representados por operadores hermitianos

$$w(x, p) \xrightarrow{MQ} \Omega(X, P)$$

que dependem dos operadores X e P .

III) Se o estado da partícula é $|Y\rangle$,
uma medição do observável representado
pelo operador Ω resulta num dos seus
autovalores w , com probabilidade dada
por

$$P(w) \propto |\langle w|Y\rangle|^2$$

onde a igualdade corresponde a estado
 $|Y\rangle$ com normalização 1 ($\langle Y|Y\rangle = 1$)

Após a medição resultando em w , o sistema
é representado pelo vetor $|w\rangle$

$$\Rightarrow |Y\rangle \xrightarrow[\text{resultado em } w]{\text{medição}} |w\rangle$$

IV) O vetor $|\psi(t)\rangle$ obedece a equação de Schrödinger

(4)

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

onde H é o operador hamiltoniano obtido a partir do hamiltoniano clássico

$$H(x, p) \longrightarrow H(X, P)$$

A equação de Schrödinger determina $|\psi(t)\rangle$ para todo t uma vez conhecido o conteúdo dinâmico do sistema (em H).

No caso clássico, H ou a ação são utilizados para obter as equações de movimento, as quais determinam totalmente $x(t)$ sabendo $x(t)$ e $\dot{x}(t)$

Discussão dos Postulados:

(5)

Princípio de Superposição

Dado que $|\psi\rangle$ é um elemento de um espaço vetorial então dados dois possíveis estados $|\psi\rangle$ e $|\phi\rangle$, a combinação linear

$$|\Psi(t)\rangle = \alpha |\psi\rangle + \beta |\phi\rangle$$

também é.

Além disso, a dependência temporal de $|\psi(t)\rangle$ e de $|\phi(t)\rangle$ determina a de

$$|\Psi(t)\rangle = \alpha |\psi(t)\rangle + \beta |\phi(t)\rangle$$

O princípio de superposição força a forma da Equação de Schrödinger:

Pelo Postulado I) $|\psi(t)\rangle$ determina o estado do sistema, não só em t mas para todo tempo t !

Portanto $\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt}$ deve ser também determinada pelo vetor $|\psi(t)\rangle$!

O princípio de superposição impõe que uma relação deve ser linear! (6)

$$\Rightarrow \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = \alpha |\Psi(t)\rangle$$

O resto da equação é fixado pelo limite (semi) clássico

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = H |\Psi(t)\rangle$$

H deve ser um operador linear (de novo, superposição)

Diressão: Limite (semi) clássico

O limite estritamente clássico é

$$\hbar \rightarrow 0$$

Para saber como ele aparece (por enquanto de uma forma puramente intuitiva) é bom considerar a analogia com a propagação de ondas eletromagnéticas e o correspondente limite da ótica geométrica:

Ondas EM $\xrightarrow{\lambda \rightarrow 0}$ Ótica geométrica

Em geral, a amplitude de uma onda eletromagnética pode ser parametrizada por

(7)

$$u = a e^{i\phi} \quad \text{com } a, \phi \text{ reais}$$

e u um dos componentes do campo.

O limite da ótica geométrica ($\lambda \rightarrow 0$) corresponde à fase $\rightarrow \infty$. Lembando que

$$\phi = \vec{k} \cdot \vec{x} = \frac{2\pi \hat{m}}{\lambda} \cdot \vec{x}$$

veremos que quando

$$\lambda \ll L$$

onde L é a típica escala espacial do sistema, então a aproximação da ótica geométrica é válida.

Ótica geométrica quer dizer que os fenômenos ondulatórios (eg difração, interferência) são irrelevantes (inobserváveis).

No caso da mecânica ondulatória, podemos ver algo similar

$$\psi = a e^{i\phi}$$

onde $\phi \rightarrow \infty$ para $\hbar \rightarrow 0$.

Esse limite é o chamado limite de decoerência.

A fase oscila tão rapidamente (seus e os seus)

que o efeito ondulatório é cancelado (em média).

MAS quem é ϕ ? A resposta é que ϕ deve ser proporcional à ação S do sistema. (8)

$$\phi = \frac{S}{h}$$

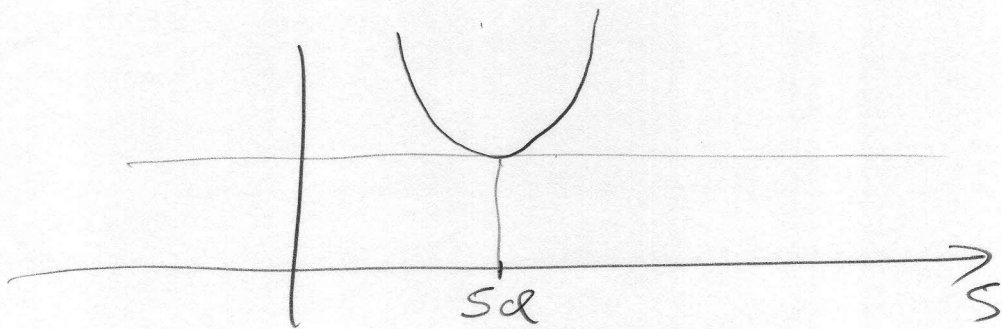
Porque? Quando $S \gg h$, temos coerência através das rápidas oscilações. MAS a ação

classica

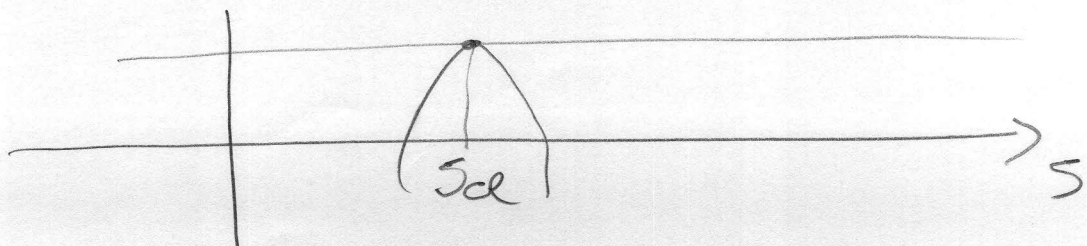
$$S_{cl}$$

é um extremo, de acordo com o princípio de mínima ação. Então ponto de ação clássica A fase tem o mesmo sinal dos dois lados do extremo e a coerência (o cancelamento) é menos eficiente

Ef



ou



ENTÃO, no limite semi clássico

$$\Psi \approx a e^{iS/\hbar} \quad (\hbar = 1.05 \cdot 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s})$$

se $S \lesssim \hbar \Rightarrow$ eqção do sistema \Rightarrow sistema quântico

se $S \gg \hbar \Rightarrow$ sistema clássico!

(isto será a base intuitiva para o método da integral de trajetória. Mas por enquanto só precisamos entender o porquê da eq. de Schrodinger)

ENTÃO:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \Psi$$

onde assumimos $a(t) \approx a$ constant (varia devagar)

\Rightarrow no limite clássico o operador H deve se reduzir

$$\hat{a} \quad - \frac{\partial S}{\partial t}$$

que é a grandeza física no limite clássico
Mas sabemos que em mecânica clássica

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = H \leftarrow \text{o Hamiltoniano clássico}$$

(20)

⇒ A equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\Psi(t)\rangle$$

é consequência de:

• Postulado (I): $|\Psi(t)\rangle$ determina o estado do sistema

$$\Rightarrow |\Psi(t)\rangle \propto \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t}$$

• Princípio de superposição (também (I))
relação é linear (potência = 1) + linear

• Limite clássico correto

(ie pacote Gaussiano \rightarrow ponto no $\hbar \rightarrow 0$)

Medição de um observável

(11)

Consideremos uma partícula no estado $|\psi\rangle$.
Queremos "medir" uma variável cuja manifestação clássica é

$$w(x, p)$$

e é representada pelo operador $\Omega(X, P)$,
de autoestados $\{|w_i\rangle\}$ e autovalores $\{w_i\}$.

O estado pode ser escrito como

$$|\psi\rangle = \sum_i |w_i\rangle \langle w_i | \psi \rangle$$

onde os $\langle w_i | \psi \rangle$ são os coeficientes de expansão de $|\psi\rangle$ na base $\{|w_i\rangle\}$. A probabilidade que o resultado da medição é w_i é proporcional ao módulo ao quadrado deles:

$$P(w_i) \propto |\langle w_i | \psi \rangle|^2$$

\Rightarrow estas são probabilidades relativas

$$\frac{P(w_i)}{P(w_j)} = \frac{|\langle w_i | \psi \rangle|^2}{|\langle w_j | \psi \rangle|^2}$$

Para obter probabilidades absolutas precisamos normalizar o estado $|\psi\rangle$:

12

$$P(\omega_i) = \frac{|\langle \omega_i | \psi \rangle|^2}{\sum_j |\langle \omega_j | \psi \rangle|^2}$$

$$\text{MAS } \sum_j |\langle \omega_j | \psi \rangle|^2 = \sum_j \langle \psi | \omega_j \rangle \langle \omega_j | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle$$

$$\Rightarrow P(\omega_i) = \frac{|\langle \omega_i | \psi \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Alternativamente, se começarmos com um estado $|\tilde{\psi}\rangle$ normalizado

$$|\tilde{\psi}\rangle = \frac{|\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}} \quad / \quad \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle = 1$$

$$\Rightarrow P(\omega_i) = |\langle \omega_i | \tilde{\psi} \rangle|^2$$

Mas essa redefinição é possível só se (13)
 $|Y\rangle$ é um vetor próprio; i. e. Se sua
 normalização é um número. Vetores impróprios
 tem normalização proporcional à função delta
 de Dirac, e.g.

$$\langle X|X'\rangle = \delta(x-x')$$

A normalização $\langle Y|Y\rangle = 1$ não é um requerimento
 físico. É só por conveniência. Trabalhar com
 probabilidades relativas não é um problema.

Por exemplo, se $|Y\rangle$ é uma superposição de
 dois estados $|w_1\rangle$ e $|w_2\rangle$

$$|Y\rangle = \frac{\alpha|w_1\rangle + \beta|w_2\rangle}{\sqrt{|\alpha|^2 + |\beta|^2}}$$

tal que $\langle Y|Y\rangle = 1$, uma medição do observável
 Ω pode resultar em w_1 ou w_2 com probabilidade

$$\frac{|\alpha|^2}{\sqrt{|\alpha|^2 + |\beta|^2}} \quad \text{e} \quad \frac{|\beta|^2}{\sqrt{|\alpha|^2 + |\beta|^2}} \quad \text{respectivamente}$$

Alguns sutilezas nos postulados II e III

(14)

1) Variável clássica $w(x,p) \longrightarrow \Omega(x,p)$
resulta numa ambigüidade.

Por exemplo, se em $w(x,p)$ aparecer xp
qual a ordem dos fatores em $\Omega(x,p)$?

\Rightarrow Em geral, a solução é simetrizar

$$\underline{Eg} \text{ se aparece } XP \longrightarrow \frac{XP + PX}{2}$$

\Rightarrow agora é hermitiano.

MAS nem sempre a simetrigação resolve a
ambigüidade.

2) Degenerescência nos autovalores de Ω

Por exemplo, se tem um autovalor duas vezes degenerado
(i.e. 2 autovetores associados a ele!)

$$w_1 = w_2 = w.$$

Para diferenciar os autovetores chamamos eles
de $|w, 1\rangle$ e $|w, 2\rangle$

Então

15

$$P(\omega) = |\langle \omega, 1 | \psi \rangle|^2 + |\langle \omega, 2 | \psi \rangle|^2$$

Outra forma é ver isto como uma projeção no subespaço degenerado $\{|\omega, 1\rangle, |\omega, 2\rangle\}$

$$P_\omega \equiv |\omega, 1\rangle \langle \omega, 1| + |\omega, 2\rangle \langle \omega, 2|$$

$$\Rightarrow P(\omega) = \langle \psi | P_\omega | \psi \rangle = \langle \psi | P_\omega P_\omega | \psi \rangle$$

3) O espectro de autovalores de Ω é contínuo

Neste caso temos que a expansão de $|\psi\rangle$ no base (contínua) $\{|\omega\rangle\}$ é

$$|\psi\rangle = \int |\omega\rangle \langle \omega | \psi \rangle d\omega$$

e que $\langle \omega | \psi \rangle = \psi(\omega)$ é a função de onda no espaço $\{|\omega\rangle\}$.

Apesar de $\psi(\omega)$ ser chamado de amplitude de probabilidade ψ

$|\langle \omega | \psi \rangle|^2$ não é mesmo a probabilidade mas a densidade.

Se $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, então

(16)

$$\int \langle \psi | \omega \rangle \langle \omega | \psi \rangle d\omega = \int |\langle \omega | \psi \rangle|^2 d\omega = 1$$

e $P(\omega) \equiv |\langle \omega | \psi \rangle|^2$ é a densidade de probs.

tal que

$$P(\omega) d\omega$$

é a probabilidade do resultado ω estar entre ω e $\omega + d\omega$

4) A variável associada a Ω NÃO existe na teoria clássica. Ex: spin. Vamos ver como lidar com isso nos exemplos específicos.

Operadores Incompatíveis:

(17)

Operadores compatíveis são (quase sempre) definidos pela relação de comutação

$$[\Omega, \Lambda] = 0$$

Como vimos anteriormente, isto quer dizer que existe uma base de autoestados que diagonaliza Ω e Λ simultaneamente.

Vamos chamar essa base

$$\{ |w, \lambda\rangle \}$$

onde w e λ são autovalores de Ω e Λ respectivamente
i.e.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega |w, \lambda\rangle = w |w, \lambda\rangle \\ \Lambda |w, \lambda\rangle = \lambda |w, \lambda\rangle \end{array} \right\}$$

O que garante que

$$(\Lambda\Omega - \Omega\Lambda)|w, \lambda\rangle = (\lambda w - w\lambda)|w, \lambda\rangle = 0$$

Mas se

$$[\Omega, \Lambda] \neq 0$$

18

operadores são incompatíveis. Quais as consequências?

- O fato de não ser diagonal na mesma base de autoestados é uma manifestação matemática de Ω e Λ não poder ter valores definidos (autovalores, resultado de medições) simultaneamente.

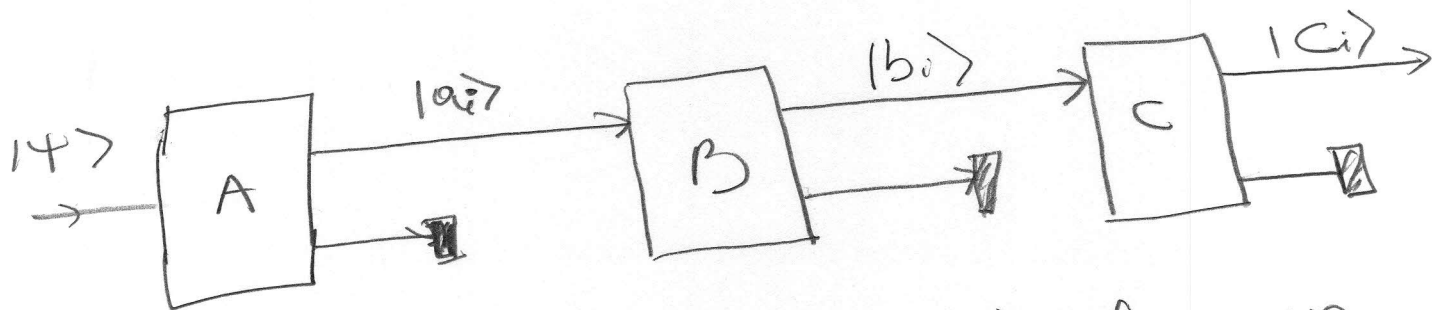
Outra consequência: Exemplo

Consideremos 3 medições, cada uma resultando em um autoestado dos operadores A, B e C.

Partindo de um conjunto ou "feixe" num estado arbitrário

$$|\psi\rangle \xrightarrow{A} \{|a_i\rangle\} \xrightarrow{B} \{|b_i\rangle\} \xrightarrow{C} \{|c_i\rangle\}$$

Como se cada medição fosse um filtro.



Se o feixe $|a_i\rangle$ é normalizado a 1, queremos a probabilidade de obter $|c_i\rangle$ no fim:
Deve ser:

$$1 \cdot |\langle b_i | a_i \rangle|^2 \cdot |\langle c_i | b_i \rangle|^2$$

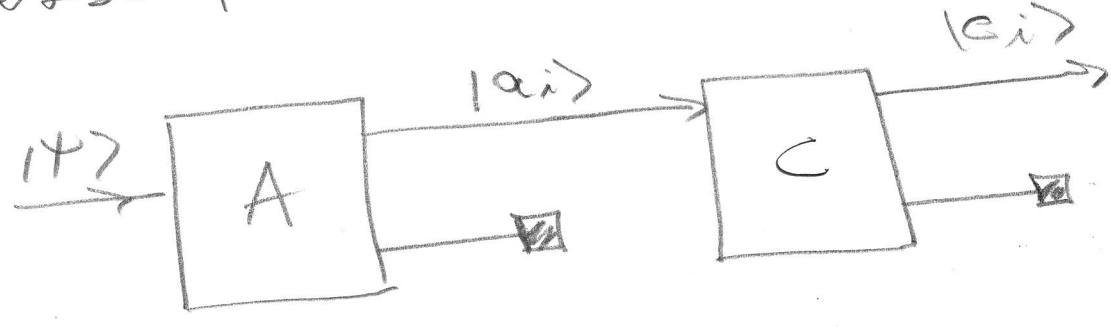
i.e. a probabilidade total é o produto das duas probabilidades.

Se agora somamos sob todos os estados intermediários $|b_i\rangle$

$$P(|c_i\rangle) = \sum_{b_i} |\langle b_i | a_i \rangle|^2 \cdot |\langle c_i | b_i \rangle|^2$$

$$= \sum_{b_i} \langle a_i | b_i \rangle \langle b_i | a_i \rangle \langle c_i | b_i \rangle \langle b_i | c_i \rangle$$

MAS, se em lugar de medir B toda vez, resolvemos esse filtro, e fazemos diretamente



$$P(|a\rangle) = |\langle c | a \rangle|^2$$

o que pode ser resumo como

$$P(|a\rangle) = \langle c | a \rangle \langle a | c \rangle$$

$$= \sum_{b_j} \sum_{b_i} \langle c | b_i \rangle \langle b_i | a \rangle \langle a | b_j \rangle \langle b_j | c \rangle$$

$$|a_i\rangle = \sum_{b_i} |b_i\rangle \langle b_i | a_i \rangle$$

foi esta do

MAS NAS duas expressões para
 $P(|a_i\rangle)$ são diferentes em geral!!

(20)

Mesmo sem ter medido B podemos saber isto.
 \Rightarrow O fato de medir B ou não medir B
faz diferença!

Só são iguais quando $[A, B] = 0$, ou $[B, C] = 0$!

Por exemplo, se $[A, B] = 0$

$\Rightarrow \langle b_i | a_i \rangle$ e $\langle a_i | b_j \rangle$ são $\neq 0$ ao mesmo tempo
só se $|b_i\rangle = |b_j\rangle$!



Conjunto Completo de Observáveis Compatíveis

(21)

Vamos considerar dois observáveis compatíveis Ω e A mas com alguma degenerescência nos autovalores.

Dado que $[\Omega, A] = 0$ podemos usar uma base comum de autoestados

$$\{ |w, \lambda\rangle \}$$

Para simplificar, vamos considerar um espaço vetorial tridimensional, ie $V^3(\mathbb{C})$

Nesta base, um estado qualquer pode ser escrito como

$$|\psi\rangle = \alpha |w_3, \lambda_3\rangle + \beta |w_1, \lambda_1\rangle + \gamma |w_2, \lambda_2\rangle$$

Mas se os autovalores λ_1 e λ_2 são degenerados,

$$\lambda_1 = \lambda_2 \equiv \lambda$$

$$\Rightarrow |\psi\rangle = \alpha |w_3, \lambda_3\rangle + \beta |w_1, \lambda\rangle + \gamma |w_2, \lambda\rangle$$

sendo que $w_1 \neq w_2$.

Vamos calcular as probabilidades de 2 medições em ordens diferentes:

Primeiro caso:

Medimos Ω obtendo o valor w_3

$$\Rightarrow |\psi\rangle \xrightarrow{\Omega} |w_3 \lambda_3\rangle$$

Isto quer dizer que se agora medirmos Λ com certeza obteremos λ_3 , deixando o estado igual: $|w_3 \lambda_3\rangle$

Então nesse caso

$$P(w_3, \lambda_3) = |\langle w_3 \lambda_3 | \psi \rangle|^2 = |\alpha|^2$$

É fácil ver que se tivéssemos medido Λ primeiro e Ω depois o resultado seria o mesmo. Ou seja

$$P(w_3, \lambda_3) = P(\lambda_3, w_3)$$

Segundo caso

• Medimos Ω , mas obtemos o resultado w_1 .
Então temos o estado (após a medição)

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\Omega} |w_1 \lambda\rangle$$

com probabilidade

$$P(w_1, \lambda) = |\langle w_1 \lambda | \psi \rangle|^2 = |\beta|^2$$

Logo depois medimos A , resultando em λ e deixando o estado igual: $|\psi, \lambda\rangle$ (23)

MAS e se invertemos a ordem das medições?

Se o resultado de medir A é λ então após a medição o sistema está no estado

$$|\psi\rangle \xrightarrow{A} |\psi'\rangle = \frac{P_{\lambda} |\psi\rangle}{\sqrt{\langle P_{\lambda} \psi | P_{\lambda} \psi \rangle}}$$

onde $P_{\lambda} = |\psi_1, \lambda\rangle \langle \psi_1, \lambda| + |\psi_2, \lambda\rangle \langle \psi_2, \lambda|$

é o projetor no subespaço dos autoestados com autovalor λ .

$$\Rightarrow |\psi'\rangle = \frac{\beta |\psi_1, \lambda\rangle + \gamma |\psi_2, \lambda\rangle}{\sqrt{|\beta|^2 + |\gamma|^2}}$$

onde normalizamos $|\psi'\rangle$ tal que $\langle \psi | \psi' \rangle = 1$.
A probabilidade desse resultado é:

$$|\langle \psi | \psi' \rangle|^2 = \frac{(|\beta|^2 + |\gamma|^2)^2}{|\beta|^2 + |\gamma|^2} = |\beta|^2 + |\gamma|^2$$

Se agora medirmos Ω , podemos obter tanto w_1 como w_2 como resultado!

(24)

Para obter w_1 , a probabilidade será

$$|\langle w_1, A | \psi \rangle|^2 = \frac{|\beta|^2}{|\beta|^2 + |\alpha|^2}$$

Então, com essa ordem, a probabilidade de obter A e depois w_1 é o produto dos duas probabilidades

$$P(A, w_1) = \frac{(|\beta|^2 + |\alpha|^2)^2}{|\beta|^2 + |\alpha|^2} \cdot \frac{|\beta|^2}{|\beta|^2 + |\alpha|^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{P(A, w_1) = |\beta|^2 = P(w_1, A)}$$

⇒ As probabilidades são iguais mesmo na presença de degenerescência.
A diferença é que o estado agora muda com a segunda medição.
Porém o autovetor medido na primeira ainda persiste.

(25)

Deste exercício podemos concluir que, se o estado inicial do sistema é $| \psi \rangle$ e fazemos uma medição Ω com resultado w , o sistema estará num estado bem definido $| w \rangle$ se o autovalor não é degenerado.

Pelo contrário, se w for degenerado o sistema tem sido projetado (P_w) num subespaço vetorial cuja dimensão é o tamanho da degenerescência (2 no exemplo anterior).

Se agora fizermos uma medição de um outro observável A e obtivermos o valor λ , o estado do sistema será $| w; \lambda \rangle$ o qual é um vetor definido a menos que A também seja degenerado. Neste caso será necessário fazer uma terceira medição de um observável Γ e assim sucessivamente, até chegar a um estado completamente definido e sem degenerescências:

$$| w; \lambda, \gamma, \dots \rangle$$

Esse conjunto de observáveis compatíveis é chamado de um conjunto completo de observáveis que comutam

Generalização para vários graus de Liberdade (28)

Consideremos um sistema de N graus de Liberdade descritos pelas coordenadas (clássicas) x_1, \dots, x_N .
Na Teoria quântica temos os operadores

$$X_1, X_2, \dots, X_N$$

todos eles mutuamente comutantes, i.e. $[X_i, X_j] = 0$
 $\forall i, j$. Então existe uma base comum a todos eles

$$\left\{ |x_1, x_2, \dots, x_N\rangle \right\}$$

chamada base das coordenadas. Ela é uma base ortogonal no sentido de satisfazer

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_N | x'_1, x'_2, \dots, x'_N \rangle$$

$$= \delta(x_1 - x'_1) \delta(x_2 - x'_2) \dots \delta(x_N - x'_N)$$

Dado o estado $|\psi\rangle$ do sistema de N graus de liberdade, a sua projeção na base das coordenadas resulta na função de onda:

$$\langle x_1, x_2, \dots, x_N | \psi \rangle = \psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

Similarmente, a ação dos operadores posição e momento é generalizada:

$$X_i | \psi \rangle \longrightarrow \langle x_1, \dots, x_N | X_i | \psi \rangle = x_i \psi(x_1, \dots, x_N)$$

e

$$P_i | \psi \rangle \longrightarrow \langle x_1, \dots, x_N | P_i | \psi \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} \psi(x_1, \dots, x_N)$$

Isto define a aplicação dos Postulados I e II.
O postulado III é generalizado de forma direta.
I.e.:

$|\psi(x_1, \dots, x_N)|^2 dx_1 \dots dx_N$ é a probabilidade dos coordenados estarem entre x_i e $x_i + dx_i$

para $i=1, \dots, N$