

Cap. III - Postulados da Mecânica Quântica⁰¹

Na Mecânica Clássica, para o caso particular de uma partícula de massa m , posição \vec{r} e momentum \vec{p} , a energia total é dada por:

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \quad (A-3)$$

onde $V(\vec{r}, t)$ é um potencial escalar do qual podem ser derivadas as forças que agem sobre a partícula. Também, o momentum angular total com respeito à origem é:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (A-4)$$

O Hamiltoniano clássico do sistema é:

$$H(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$$

com: $\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m}$ e $\frac{d\vec{p}}{dt} = -\vec{\nabla}V$

A descrição clássica pode ser resumida em:

- o estado do sistema num dado instante t_0 é definido especificando as N coordenadas da posição e momento, $q_i(t_0)$ e $p_i(t_0)$
- conhecendo o estado do sistema para um dado instante, podemos determinar com certeza qualquer quantidade física mensurável em t_0 .

c) a evolução temporal do sistema é dada 02
pelas equações de Hamilton - Jacobi, ou seja se conhecemos o estado inicial do sistema podemos determinar o estado do sistema em qualquer outro instante de tempo. $\left(\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \text{ e } \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$

A descrição quântica, por outro lado, é baseada num conjunto de Postulados, os quais respondem as seguintes questões:

- a) Como é descrito matematicamente o estado quântico de um sistema num dado instante de tempo?
- b) Dado esse estado como podemos prever os resultados de medidas de quantidades físicas?
- c) Como o estado do sistema num instante t pode ser obtido quando conhecemos o estado do sistema no instante t_0 ?

III-B - Enunciado dos Postulados

III.B.1 - Descrição de estado de um sistema

Vimos anteriormente que o estado quântico de uma partícula num dado instante t era definido por uma função de onda ψ quadrado integrável $\Psi(\vec{r}, t)$ e \mathcal{F} . Associamos

posteriormente à função de onda um Ket $|\psi\rangle$ pertencente ao espaço de estados \mathcal{E} , que corresponde a $\Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$

" 1º Postulado: Em um dado instante t_0 o estado do sistema físico é definido especificando o Ket $|\psi(t_0)\rangle \in \mathcal{E}$."

Como \mathcal{E} é um espaço vetorial, uma combinação linear de vetores de estados é um vetor de estado.

III-B.2 - Descrição de quantidades físicas

" 2º Postulado: Toda quantidade física mensurável é descrita por um operador A atuando em \mathcal{E} . Esse operador é um observável."

Comentários:

- o fato de A ser um observável como veremos é essencial
- diferente do que acontece na mecânica clássica, o estado de um sistema na Mec. Quântica é representado por um vetor e a quantidade física por um operador.

III-B.3 - A medida de quantidades físicas

"3º Postulado: O único resultado possível de uma medida de uma quantidade física \mathcal{A} é um dos autovalores do observável A "

Comentário:

- A medida de \mathcal{A} sempre dá um valor real, já que A é por definição Hermitiano
- se o espectro de A é discreto, os resultados que podem ser obtidos medindo \mathcal{A} são quantizados.

Princípio da Decomposição Espectral

Vamos considerar que o estado do sistema seja descrito pelo Ket $| \psi \rangle$ normalizado $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Queremos saber qual o resultado de medir a quantidade física \mathcal{A} nesse instante de tempo.

Sabemos que \mathcal{A} é representada pelo observável A . Vamos supor que a_n são os autovalores de A (não-degenerados por hipótese) associados com os autovetores $| u_n \rangle$, respectivamente.

Nesse caso, como A é um observável, $\{ | u_n \rangle \}$ forma uma base em \mathcal{E} e portanto podemos escrever:

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |U_n\rangle$$

Postula-se que a probabilidade $P(a_n)$ de encontrar o valor a_n numa medida de \hat{A} é:

$$P(a_n) = |c_n|^2 = |\langle U_n | \Psi \rangle|^2$$

" 4º Postulado (espectro discreto não-degenerado):

Quando a quantidade física \hat{A} é medida em um sistema que está no estado normalizado $|\Psi\rangle$, a probabilidade $P(a_n)$ de obter o autovalor não-degenerado a_n do observável correspondente \hat{A} é:

$$P(a_n) = |\langle U_n | \Psi \rangle|^2$$

onde $|U_n\rangle$ é o autovetor normalizado de \hat{A} associado com o autovalor a_n .

No caso de a_n ser degenerado:

$$\hat{A} |U_n^i\rangle = a_n |U_n^i\rangle \quad i=1, 2, \dots, g_n$$

$$|\Psi\rangle = \sum_n \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |U_n^i\rangle$$

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle U_n^i | \Psi \rangle|^2$$

06

"4º Postulado (Espectro discreto e degenerado):

Quando a quantidade física A é medida num sistema no estado normalizado $|\psi\rangle$, a probabilidade $P(a_n)$ de obter o autovalor a_n do correspondente observável A é:

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |\langle u_n^i | \psi \rangle|^2$$

onde g_n é o grau de degenerescência de a_n e $\{|u_n^i\rangle\}$ ($i=1, 2, \dots, g_n$) é um conjunto ortonormal de vetores que formam uma base no subespaço E_n associado com o autovalor a_n de A .

A probabilidade não depende da base escolhida em E_n :

$$P(a_n) = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2$$

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_n^i |u_n^i\rangle \quad \text{e} \quad c_n^i = \langle u_n^i | \psi \rangle$$

$$\text{Assim: } |\psi_n\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |u_n^i\rangle \langle u_n^i | \psi \rangle$$

~~✗~~

$P_n \Rightarrow$ projetor no subespaço E_n

$$\text{Assim: } |\psi_n\rangle = P_n |\psi\rangle$$

$$\text{e } \langle \psi_n | \psi_n \rangle = \sum_{i=1}^{g_n} |c_n^i|^2 = P(a_n)$$

ou seja, $P(\alpha_n)$ é o quadrado da norma de $| \psi_n \rangle$, uma quantidade que não depende da base escolhida. Também:

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \langle \psi | P_n^\dagger P_n | \psi \rangle = \langle \psi | P_n^2 | \psi \rangle = \langle \psi | P_n | \psi \rangle$$

\downarrow $P^\dagger = P$ \downarrow $P^2 = P$

Portanto: $P(\alpha_n) = \langle \psi | P_n | \psi \rangle$

Caso de espectro contínuo:

Vamos assumir que o espectro de A seja contínuo e não degenerado por simplicidade:

$$A | \psi_\alpha \rangle = \alpha | \psi_\alpha \rangle \quad | \psi \rangle = \int d\alpha c(\alpha) | \psi_\alpha \rangle$$

onde $\{ | \psi_\alpha \rangle \}$ é uma base contínua em E

Para um espectro contínuo precisamos de uma "densidade de probabilidade":

$$dP(\alpha) = P(\alpha) d\alpha \quad P(\alpha) = |c(\alpha)|^2 = |\langle \psi_\alpha | \psi \rangle|^2$$

4º Postulado (Espectro contínuo): Quando a quantidade física \mathcal{O} é medida num sistema que está no estado normalizado $| \psi \rangle$, a probabilidade $dP(\alpha)$ de obter um resultado entre α e $\alpha + d\alpha$ é:

$$dP(\alpha) = |\langle \psi_\alpha | \psi \rangle|^2 d\alpha$$

onde $|u_\alpha\rangle$ é o autovetor correspondente ao autovalor α do observável A associado a Φ . 08

"Dois vetores de estado proporcionais representam o mesmo estado físico"

Sejam dois Kets $|u\rangle$ e $|u'\rangle$ tais que:

$$|u'\rangle = e^{i\theta}|u\rangle \quad \text{onde } i = \sqrt{-1}$$

$$\text{Então: } \langle u'|u\rangle = \langle u|e^{-i\theta}e^{i\theta}|u\rangle = \langle u|u\rangle$$

O que significa que se $|u\rangle$ está normalizado então $|u'\rangle$ também estará normalizado. Também:

$$\begin{aligned} |\langle u'_n|u'\rangle|^2 &= |\langle u'_n|e^{i\theta}|u\rangle|^2 = |e^{i\theta}\langle u'_n|u\rangle|^2 \\ &= |\langle u'_n|u\rangle|^2 \end{aligned}$$

ou seja, as probabilidades de obtermos uma certa medida an são as mesmas para $|u\rangle$ e $|u'\rangle$. Ou seja, dois vetores de estado proporcionais representam o mesmo estado físico, mesmo se $|u'\rangle = \alpha e^{i\theta}|u\rangle$

pois α "desaparece" na normalização de $|u'\rangle$.

Cuidado deve ser tomado quando as fases são relativas: $|u\rangle = \lambda_1|u_1\rangle + \lambda_2|u_2\rangle$ (B-25)

onde λ_1 e λ_2 são números complexos.

Embora $e^{i\theta_1}|\psi_1\rangle$ represente, para θ_1 real, o mesmo estado que $|\psi_1\rangle$ e $e^{i\theta_2}|\psi_2\rangle$ o mesmo estado que $|\psi_2\rangle$, em geral:

$|\rho\rangle = \lambda_1 e^{i\theta_1}|\psi_1\rangle + \lambda_2 e^{i\theta_2}|\psi_2\rangle$ não representa o mesmo estado que $|\psi\rangle$ em (B-25).

Cu seja, um fator de fase global não afeta as previsões físicas, mas fases relativas dos coeficientes da expansão são importantes.

Redução do pacote de onda

Logo após medirmos, num dado instante, a quantidade física A e obtermos o autovalor a_n para o observável A , o estado do sistema passa a ser $|U_n\rangle$:

$$|\psi\rangle \xrightarrow{(a_n)} |U_n\rangle$$

↳ estado imediatamente antes da medida

↳ estado imediatamente após a medida

5º Postulado: Se a medida de uma quantidade física A num sistema no estado $|\psi\rangle$ dá o resultado a_n , o estado do sistema imediatamente após a medida é a projeção normalizada de $|\psi\rangle$ no autoespaço associado com a_n :

$$|\psi\rangle \xrightarrow{(a_n)} \frac{P_n|\psi\rangle}{\sqrt{\langle\psi|P_n|\psi\rangle}}$$

10

com: $P_n | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{g_n} | u_i \rangle \langle u_i | \Psi \rangle$ e

$$\langle \Psi | P_n | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{g_n} \langle \Psi | u_i \rangle \langle u_i | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{g_n} | c_i |^2$$

é um fator de normalização.

III. B. 4 - Evolução Temporal dos sistemas

6º Postulado: A evolução temporal de um vetor de estado $|\Psi(t)\rangle$ é governada pela Equação de Schrödinger:

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

onde $H(t)$ é o observável associado com a energia total do sistema e é chamado operador Hamiltoniano do sistema.

III. B-5 Regras de Quantização

Vamos discutir como construir para uma quantidade física A já definida em mecânica clássica, um operador \hat{A} o qual descreve essa quantidade em mecânica quântica.

Seja um sistema constituído por uma única partícula sem spin sujeita a um potencial escalar. Nesse caso:

" Com a posição $\vec{r}(x, y, z)$ da partícula é associado o observável $\vec{R}(X, Y, Z)$. Com o momento $\vec{p}(p_x, p_y, p_z)$ da partícula é associado o observável $\vec{P}(P_x, P_y, P_z)$ "

Mas, as relações canônicas de comutação:

$[R_i, R_j] = [P_i, P_j] = 0$ $[R_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij}$
tornam tal substituição ambígua em alguns casos. Por exemplo:

$\vec{r} \cdot \vec{p} = \vec{p} \cdot \vec{r} = p_x x + p_y y + p_z z$
Mas: $\vec{R} \cdot \vec{P} \neq \vec{P} \cdot \vec{R}$ e $(\vec{R} \cdot \vec{P})^\dagger = \vec{P} \cdot \vec{R} \neq \vec{R} \cdot \vec{P}$
Precisamos adicionar então uma regra de simetrização: $\frac{1}{2} (\vec{R} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{R})$

" O observável A o qual descreve uma quantidade física \mathcal{A} definida classicamente, é obtido substituindo-se numa expressão convenientemente simmetrizada de \mathcal{A} , \vec{r} e \vec{p} pelos observáveis \vec{R} e \vec{P} respectivamente. "

Exemplo: O Hamiltoniano de uma partícula num potencial escalar

Considere uma partícula, sem spin, com carga q e massa m colocada num campo elétrico.

A energia potencial dessa partícula pode se expressar como $V(\vec{r}) = qU(\vec{r})$, onde $U(\vec{r})$ é o potencial escalar. O Hamiltoniano clássico é expresso por:

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

com: $\vec{p} = m \frac{d\vec{r}}{dt} = m\vec{v}$ \vec{v} = velocidade da partícula

O operador Hamiltoniano quântico é facilmente obtido, uma vez que nenhuma simetrização é necessária pois não temos produtos de operadores que não comutam. Assim:

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{R})$$

onde P^2 é o operador $P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$ e $V(\vec{R})$ é o operador potencial onde \vec{r} foi substituído pelo operador \vec{R} .

Nesse caso, a eq. de Schrödinger dada pelo 3º Postulado dá:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \left[\frac{P^2}{2m} + V(\vec{R}) \right] |\Psi(t)\rangle$$