• Frequências de Bohr - Regras de Seleção

Seja B um observável arbitrário para um sistema conservativo (H independe do tempo)

Sabemos que:

$$\frac{d}{dt}\langle B \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [B,H] \rangle + \langle \partial B/\partial t \rangle$$

Como o sistema é conservativo podemos escrever:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_\tau c_{n,\tau}(t_0)\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\varphi_{n,\tau}\rangle$$

Assim:

$$\langle \psi(t)|B|\psi(t)\rangle = \sum_{n'} \sum_{\tau'} \sum_{n} \sum_{\tau} c^*_{n',\tau'}(t_0)\, c_{n,\tau}(t_0)\, e^{i(E_{n'}-E_n)(t-t_0)/\hbar} \times$$

$$\times \langle \varphi_{n',\tau'}|B|\varphi_{n,\tau}\rangle$$

$$\langle\psi(t)|B|\psi(t)\rangle = \sum_{n'}\sum_{\tau'}\sum_{n}\sum_{\tau} C^{*}_{n'\tau'}(t_0)C_{n\tau}(t_0)\langle\varphi_{n'\tau'}|B|\varphi_{n\tau}\rangle e^{i(E_{n'}-E_n)(t-t_0)/\hbar}$$

Supondo que B não dependa do tempo, o elemento $\langle\varphi_{n'\tau'}|B|\varphi_{n\tau}\rangle$ é uma constante. A equação acima nos mostra então que a evolução temporal de $\langle B\rangle_t$ é dada por uma série de termos oscilantes com frequência:

$$\nu_{n'n} = \frac{\omega}{2\pi} = \left|\frac{E_{n'}-E_n}{h}\right|$$

, a qual é independente de B e do estado inicial do sistema. Elas são chamadas de **Frequências de Bohr** do sistema. Se $\langle\varphi_{n'\tau'}|B|\varphi_{n\tau}\rangle$ é nula, isso significa que as frequências correspondentes $\nu_{n'n}$ são proibidas, ou seja isso nos dá as regras de seleção, indicando quais frequências podem ser emitidas ou absorvidas. Para estabelecer as Regras de Seleção devemos estudar elementos ñ diagonais de vários operadores atômicos como dipolos elétricos, magnéticos

- Relação de Incerteza Energia-Tempo

$$\Delta t\, \Delta E \geqslant \hbar$$

Se o sistema está em um de seus autoestados isso significa que conhecemos sua energia E ($\Delta E = 0$). Como este é um estado estacionário a evolução do tempo nesse sentido demora um tempo infinito.

Δt = intervalo de tempo requerido para que o sistema evolua significativamente

ΔE = incerteza na energia

Vamos supor que $|\psi(t_0)\rangle$ é superposição linear de 2 autoestados de H: $|\varphi_1\rangle$ e $|\varphi_2\rangle$ com $\neq$s energias E_1 e E_2:

$$|\psi(t_0)\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle$$

Assim: $$|\psi(t)\rangle = c_1 e^{-iE_1(t-t_0)/\hbar}|\varphi_1\rangle + c_2 e^{-iE_2(t-t_0)/\hbar}|\varphi_2\rangle$$

(Lembrar eq: $|\psi(t)\rangle = \sum_{n,\tau} c_{n,\tau}(t_0)\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|\varphi_{n,\tau}\rangle$)

Se medirmos E, podemos encontrar tanto $\underline{E_1}$ qto $\underline{\underline{E_2}}$, dizemos que a incerteza é
$$\Delta E \simeq |E_2 - E_1|$$

Suponhamos agora um observável $\underline{B}$ qualquer que não comuta com H. A probabilidade de encontrar autovalor $\underline{b_m}$ associado ao autovetor $|u_m\rangle$ ($B|u_m\rangle = b_m|u_m\rangle$) é dado por:

$$\mathcal{P}(b_m,t) = |\langle u_m|\psi(t)\rangle|^2 = \left|\langle u_m|\left[c_1 e^{-iE_1(t-t_0)/\hbar}|\varphi_1\rangle + c_2 e^{-iE_2(t-t_0)/\hbar}|\varphi_2\rangle\right]\right|^2$$

$$\mathcal{P}(b_m,t) = |\langle u_m|c_1 e^{-iE_1(t-t_0)/\hbar}|\varphi_1\rangle|^2 + |\langle u_m|c_2 e^{-iE_2(t-t_0)/\hbar}|\varphi_2\rangle|^2$$
$$+ 2\,|\langle u_m|c_1 e^{-iE_1(t-t_0)/\hbar}|\varphi_1\rangle\langle u_m|c_2 e^{-iE_2(t-t_0)/\hbar}|\varphi_2\rangle|$$

$$\mathcal{P}(b_m,t) = |c_1|^2|\langle u_m|\varphi_1\rangle|^2 + |c_2|^2|\langle u_m|\varphi_2\rangle|^2$$
$$+ 2\,\mathrm{Re}\left[c_1 c_2^* \, e^{i(E_2-E_1)(t-t_0)/\hbar}\langle u_m|\varphi_1\rangle\langle u_m|\varphi_2\rangle^*\right]$$

$$|A+B|^2 = (A+B).(A^*+B^*) = AA^* + AB^* + BA^* + BB^*$$
$$= |A|^2 + |B|^2 + AB^* + BA^*$$

no nosso caso $A = \langle u_m | c_1 e^{-iE_1(t-t_0)/\hbar} | \varphi_1 \rangle$

$B = \langle u_m | c_2 e^{-iE_2(t-t_0)/\hbar} | \varphi_2 \rangle$

$$A.B^* = c_1 c_2^* e^{i(E_2-E_1)(t-t_0)/\hbar} \langle u_m | \varphi_1 \rangle \langle u_m | \varphi_2 \rangle^*$$
$$B.A^* = c_1^* c_2 e^{-i(E_2-E_1)(t-t_0)/\hbar} \langle u_m | \varphi_1 \rangle^* \langle u_m | \varphi_2 \rangle$$

$(AB^*) = (BA^*)^*$. Assim:

$$AB^* + BA^* = (AB^*) + (AB^*)^*$$
$$= C + C^* = 2\,\mathrm{Re}\, C$$

chamando $C = AB^*$

$\big($ $C = a+ib$ $\quad C^* = a - ib$

$\frac{C+C^*}{2} = a = \mathrm{Re}\, C$

ou seja $P(b_m,t)$ oscila com frequência de Bohr $\nu_{21} = \frac{|E_2-E_1|}{h}$

A evolução no tempo $\Delta t = \frac{1}{\nu} = \frac{h}{|E_2-E_1|}$

mas $\Delta E = |E_2-E_1|$

Assim $\Delta E . \Delta t \simeq h$

III.E. Princípio de Superposição _ Previsões Físicas

princípio superposição $\Rightarrow$ efeitos de interferência

III.E.1 Amplitudes de Probabilidade

- diferença entre superposição linear e mistura estatística

$\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle\}$: 2 estados ortogonais normalizados (por ex: autoestados de um operador B)

$B|\psi_1\rangle = b_1|\psi_1\rangle$

Seja $A|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle$

$P_1(a_n)$ = probabilid, de encontrar a_n qdo medimos A p/ sistema no estado $|\psi_1\rangle$

$\mathcal{P}_1(a_n) = |\langle u_n|\psi_1\rangle|^2$

analogamente : $\mathcal{P}_2(a_n) = |\langle u_n|\psi_2\rangle|^2$

Seja agora $|\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$
com: $|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2 = 1$

$\mathcal{P}(a_n) = |\langle u_n|\psi\rangle|^2 = |\langle u_n|(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle)|^2$

$\mathcal{P}(a_n) = |\lambda_1\langle u_n|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle u_n|\psi_2\rangle|^2$
$= |\lambda_1|^2|\langle u_n|\psi_1\rangle|^2 + |\lambda_2|^2|\langle u_n|\psi_2\rangle|^2$
$+ 2\mathrm{Re}\{\lambda_1\lambda_2^* \langle u_n|\psi_1\rangle\langle u_n|\psi_2\rangle\}$ (vis. pág. ant.)

ou se quisermos:

$\mathcal{P}(a_n) = |\lambda_1|^2 \mathcal{P}_1(a_n) + |\lambda_2|^2 \mathcal{P}_2(a_n) +$

$+ 2\mathrm{Re}\{\lambda_1\lambda_2^* \langle u_n|\psi_1\rangle\langle u_n|\psi_2\rangle^*\}$

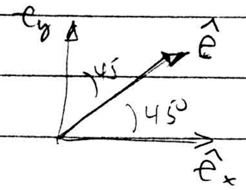
Esse resultado é diferente se supormos que o estado $|\psi\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle$ é uma mistura estatística dos estados $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ com pesos $|\lambda_1|^2$ e $|\lambda_2|^2$. Nesse caso imaginaríamos um conjunto de $N|\lambda_1|^2$ sistemas idênticos no estado $|\psi_1\rangle$ e $N|\lambda_2|^2$ sistemas idênticos no estado $|\psi_2\rangle$ como idêntico a N sistemas no estado $|\psi\rangle$
Nesse caso a $\mathcal{P}(a_n)$ seria a soma das prob. pesadas $\mathcal{P}_1(a_n)$ e $\mathcal{P}_2(a_n)$

$$\mathcal{P}(a_n) = |\lambda_1|^2 \mathcal{P}_1(a_n) + |\lambda_2|^2 \mathcal{P}_2(a_n)$$

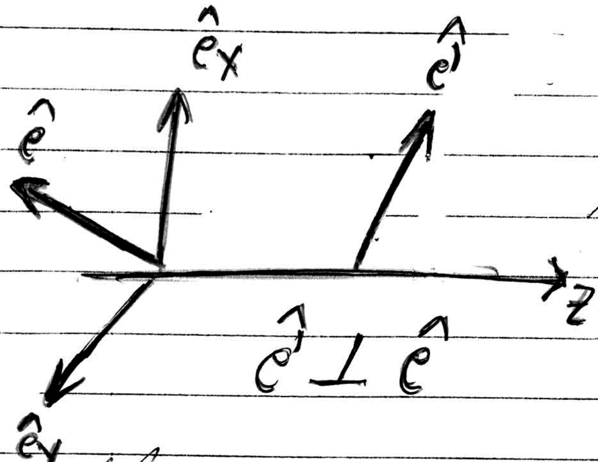
o que eliminaria os efeitos de interferência

Exemplo: fótons propagando-se na direção $\hat{e}_z$ polarizados na direção $\hat{e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{e}_x + \hat{e}_y)$

- estado é superposição linear de 2 estados polarizados ortogonalmente $\hat{e}_x$ e $\hat{e}_y$



não podemos assumir que temos $\frac{N}{2}$ fótons na direção $\hat{e}_x$ e $\frac{N}{2}$ fótons na direção $\hat{e}_y$.



se colocarmos analisador $\perp$ à $\hat{e}'$ sabemos que nenhum fóton irá passar (o analisador sempre tem o mesmo efeito de um polarizador).

Mas no caso de uma mistura estatística de $\frac{N}{2}$ fótons na direção x e $\frac{N}{2}$ na y, ou seja, de luz natural, teríamos metade dos fótons passará.

Somatória sobre estados intermediários

Experimento 1: 1.º observável A $\rightarrow$ autovalor a
autovetor $|u_a\rangle$

$[A,C] \neq 0$ 2.º observável C $\rightarrow$ autovalor c
autovetor $|v_c\rangle$

Postulado: $P_a(c) = |\langle v_c | u_a \rangle|^2$
(probabilidade de que 2ª medida leve a v_c)

Experimento 2: 3 observáveis A, B, C são medidos
(eles ñ comutam entre si)

$P_a(b,c)$ = probabilid. de que sendo o resultado da 1.ª medida a, os resultados da 2ª e 3.ª medidas sejam b e c respectivamente.

$$P_a(b,c) = |\langle w_b | u_a \rangle|^2 |\langle v_c | w_b \rangle|^2$$
$$= |\langle v_c | w_b \rangle|^2 |\langle w_b | u_a \rangle|^2$$

(obs: em ambos os experimentos o sistema não teve tempo de evoluir)

Em ambos os experimentos depois da 1.ª medida o estado do sistema é $|u_a\rangle$ e depois da última é $|v_c\rangle$.

Como relacionar $P_a(c)$ com $P_a(b,c)$?

Podemos mostrar que $P_a(c)$ ~~não~~ é $\sum_b P_a(b,c)$

$$P_a(c) = |\langle v_c | u_a \rangle|^2$$

mas $\langle v_c | u_a \rangle = \sum_b \langle v_c | w_b \rangle \langle w_b | u_a \rangle$

(inserimos a relação de completeza $\sum_b |w_b\rangle\langle w_b| = 1$)

assim:

$$P_a(c) = |\langle v_c | u_a \rangle|^2 = \left| \sum_b \langle v_c | w_b \rangle \langle w_b | u_a \rangle \right|^2$$

$$= \sum_b |\langle v_c | w_b \rangle|^2 |\langle w_b | u_a \rangle|^2 + \sum_b \sum_{b' \neq b} \langle v_c | w_b \rangle \langle w_b | u_a \rangle$$

$$* \langle v_c | w_{b'} \rangle^* \langle w_{b'} | u_a \rangle^*$$

(ver exemplo proxima página)

ou seja

$$P_a(c) = \sum_b P_a(b,c) + \sum_b \sum_{b' \neq b} \langle v_c | w_b \rangle \langle w_b | u_a \rangle \langle v_c | w_{b'} \rangle^* \langle w_{b'} | u_a \rangle^*$$

∴ vemos que a eq. $P_a(c) = \sum_b P_a(b,c)$ está errada pois faltam os termos cruzados que são os responsáveis pelos efeitos de interferência entre os diferentes possíveis caminhos.

Quando os estados intermediários do sistema não são medidos (determinados experimentalmente), são as amplitudes de probabilidade que devem ser somadas; e não as probabilidades. No segundo experimento, a medida de B perturba o sistema causando o colapso da função de onda e a eliminação dos efeitos de interferência.
A situação é análoga à do experimento de fenda dupla de Young.

Detalhes do cálculo de $\mathcal{P}_a(c)$:

$$|\langle v_c|w_1\rangle\langle w_1|u_a\rangle + \langle v_c|w_2\rangle\langle w_2|u_a\rangle|^2$$

$$= |\langle v_c|w_1\rangle\langle w_1|u_a\rangle|^2 + |\langle v_c|w_2\rangle\langle w_2|u_a\rangle|^2$$
$$+ \langle v_c|w_1\rangle\langle w_1|u_a\rangle \cdot \langle v_c|w_2\rangle^* \langle w_2|u_a\rangle^* +$$
$$\langle v_c|w_1\rangle^* \langle w_1|u_a\rangle^* \cdot \langle v_c|w_2\rangle\langle w_2|u_a\rangle$$
$$= \sum_b |\langle v_c|w_b\rangle\langle w_b|u_a\rangle|^2 +$$
$$\sum_b \sum_{b'\neq b} \langle v_c|w_b\rangle\langle w_b|u_a\rangle\langle v_c|w_{b'}\rangle^* \langle w_{b'}|u_a\rangle^*$$

Resumindo:

i) A previsões probabilísticas da Mecânica Quântica são sempre obtidas pelo quadrado do módulo de uma amplitude de probabilidade

ii) Quando, num dado experimento, nenhuma medida é feita num estágio intermediário, nunca se deve pensar em termos das probabilidades dos vários resultados que poderiam ter ocorrido nessa medida intermediária mas sim em termos de suas amplitudes de probabilidade.

iii) O fato dos estados de um sistema físico serem linearmente superponíveis significa que uma amplitude de probabilidade frequentemente apresenta a forma de uma soma de amplitudes.
A probabilidade correspondente é então o quadrado do módulo de uma soma de termos, e as várias amplitudes parciais interferem entre si.