

6 O Formalismo da Mecânica Quântica, Parte III; Medições na Mecânica Quântica.

6.3.1 A matriz representativa de um operador

Passemos, agora, ao problema de encontrar a matriz representativa de um operador \mathbf{A} .

Suponhamos conhecidos a função $\psi(x)$, o operador \mathbf{A} e um sistema de eixos $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$ no espaço de Hilbert sob consideração. O vetor $|\psi(x)\rangle$, ou simplesmente $\psi(x)$, neste parágrafo não usamos, normalmente, a notação de Dirac, poderá ser descomposto em suas projeções sobre estes eixos, ou seja

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \xi_n, \quad \text{onde } c_n = \langle \xi_n | \psi \rangle, \text{ e o problema que nos propomos é o de}$$

encontrar a expansão do vetor $\varphi(x)$ no processo de aplicar o operador \mathbf{A} sobre ψ , ou seja, estamos buscando os coeficientes d_n na relação

$$\varphi(x) = \mathbf{A} \psi(x) = \sum_{n=1, \infty} d_n \xi_n \quad (1)$$

Efetivamente, achados estes coeficientes d_n , ficará completamente definida a função $\varphi(x)$ e, em conseqüência, o efeito do operador \mathbf{A} ao ser aplicado à função $\psi(x)$.

O efeito este, no espaço Hilbert, é o de transformar o vetor ψ no vetor φ . Sabemos que, em geral, um operador \mathbf{A} transforma um vetor do espaço Hilbert num outro vetor, distinto em magnitude e direção.

(Segundo Dirac, o conjunto $\{c_i\}$ é o representante da função ψ . Se as ξ_i são autofunções do operador \mathbf{A} , então os números c_i definem o estado do sistema, representado pela função ψ , na "representação \mathbf{A} ".)

Para resolver o problema posto de encontrar o vetor φ apliquemos \mathbf{A} aos membros de $\psi = \sum c_m \xi_m$:

$$\varphi = \mathbf{A}\psi = \mathbf{A} \sum c_m \xi_m = \sum c_m \mathbf{A}\xi_m := \sum d_m \xi_m \quad (2)$$

com $c_m = \langle \xi_m | \psi \rangle$, ou (ξ_m, ψ) , e $d_m = \langle \xi_m | \varphi \rangle$ ou (ξ_m, φ) . Os d_m ficam para ser determinados, veja isso no que segue.

Tomamos em conta que $\mathbf{A} (c f(x)) = c (\mathbf{A} f(x))$, quaisquer que sejam \mathbf{A} e f , contanto que c seja uma constante.

Para achar $\varphi(x)$ precisamos, pois, previamente encontrar o efeito que tem o operador \mathbf{A} sobre as funções ξ_m .

Ao aplicar \mathbf{A} sobre ξ_m obteremos uma nova função que poderemos, a sua vez, projetar sobre os eixos. Suponhamos que ao fazer isso obteremos a expansão

$$\mathbf{A} \xi_m = \sum_n A_{nm} \xi_n = A_{1m} \xi_1 + A_{2m} \xi_2 + \dots \quad (3)$$

Substituindo isso na expansão (2), obteremos

$$\begin{aligned} \varphi = \sum_m c_m (A_{1m} \xi_1 + A_{2m} \xi_2 + \dots) &= \sum_m c_m A_{1m} \xi_1 + \sum_m c_m A_{2m} \xi_2 + \dots \\ &+ \dots = d_1 \xi_1 + d_2 \xi_2 + \dots := \sum_m d_m \xi_m \quad (4) \end{aligned}$$

sendo
$$d_n = \sum_{m, \infty} c_m A_{nm} \quad (5)$$

Uma vez determinados os coeficientes A_{nm} , podemos calcular, por meio de (5), todos os componentes d_n do vetor φ .

Estes componentes podem ser distribuídos em forma matricial, formando a matriz representativa do operador \mathbf{A} (a forma desta matriz depende da base).

$$[A_{nm}] = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \dots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} = [\mathbf{A}] \quad (6)$$

Usamos colchetes para as matrizes infinitas e parênteses para as finitas.

A matriz (6) representa ao operador \mathbf{A} , já que determina, sem ambigüidade alguma, o vetor (ou a função) φ que se obtém ao aplicar \mathbf{A} sobre uma função ψ dada.

O vetor φ , definido por seus componentes $d_n = \sum_{m, \infty} c_m A_{nm}$ escreve-se em notação matricial como

$$\begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \cdot \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \cdot \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \cdot \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \cdot \end{bmatrix} \quad (6)$$

Na Mecânica, parágrafo 2.2.3, Mech_2_2, falamos sobre a representação de matrizes com MUPAD.

d_2 é, por exemplo, o produto da segunda linha, $[A_{21}, A_{22}, A_{23}, \dots]$, com a coluna $[c_i]$, ou seja $d_2 = A_{21}c_1 + A_{22}c_2 + A_{23}c_3 + \dots = \sum_m c_m A_{2m}$

Para determinar os coeficientes A_{nm} basta observar em $\mathbf{A} \xi_m = \sum_n A_{nm} \xi_n$ que A_{nm} não é outra coisa que a projeção do vetor $\mathbf{A} \xi_m$ sobre o vetor ξ_n . Para obter A_{nm} nos bastará, então, multiplicar escalarmente $\mathbf{A} \xi_m$ e ξ_n . Teremos, portanto,

$$A_{nm} = (\xi_n, \mathbf{A} \xi_m) \quad (7)$$

Lembrando que $(\mathbf{f}, \mathbf{g}) = \int \mathbf{f}^*(x) \mathbf{g}(x) dv$, resulta

$$A_{nm} = (\xi_n, \mathbf{A} \xi_m) = \int \xi_n^* \mathbf{A} \xi_m dv := \langle n | \mathbf{A} | m \rangle \quad (8)$$

Conhecendo, assim, os coeficientes A_{nm} da matriz representativa do operador \mathbf{A} , teremos imediatamente os componentes d_n do vetor φ na Eq. 4.

O operador **adjunto** foi definido em 6.2.2. Falemos, agora, da **matriz adjunta**.

Se \mathbf{A}^+ é o adjunto do operador \mathbf{A} , resulta que para quaisquer vetores ψ , φ vale

$$(\varphi, \mathbf{A} \psi) = (\mathbf{A}^+ \varphi, \psi) \quad (9)$$

Para dois vetores ξ_m , ξ_n do sistema $\{\xi_i\}$ de eixos temos

$$(\xi_n, \mathbf{A} \xi_m) = (\mathbf{A}^+ \xi_n, \xi_m) = (\xi_m, \mathbf{A}^+ \xi_n)^* \quad (10)$$

Daí vemos que $A_{nm} = (A^+_{mn})^*$ ou $A^*_{nm} = A^+_{mn}$ ou $A^+_{nm} = A^*_{mn}$. Ou seja:

Obtêm-se a matriz adjunta trocando linhas e colunas (matriz transposta) e tomando os complexos conjugados dos elementos da matrix transposta.

Se \mathbf{A} é um operador hermiteano o autoadjunto, resulta $A_{nm} = A^*_{mn}$.

Exemplo:

A seguinte matriz é hermiteana:

$$A = \begin{pmatrix} 3 & i & a+ib \\ -i & 6 & i\sqrt{3} \\ a-ib & -i\sqrt{3} & 9 \end{pmatrix}, \quad A^T = \begin{pmatrix} 3 & -i & a-ib \\ i & 6 & -i\sqrt{3} \\ a+ib & i\sqrt{3} & 9 \end{pmatrix}$$

$$\text{Sendo } A^+ = (A^T)^*, \text{ obtemos } A^+ = \begin{pmatrix} 3 & i & a+ib \\ -i & 6 & i\sqrt{3} \\ a-ib & -i\sqrt{3} & 9 \end{pmatrix}$$

ou seja $A = A^+$. Para matrizes reais vale $A^+ = A^T$.

Se as funções β_i empregadas para calcular os elementos da matriz A são as autofunções do operador \mathbf{A} , ou seja quando $\mathbf{A} \beta_i = \alpha_i \beta_i$, obtém-se

$$\langle m | \mathbf{A} | n \rangle = \int \beta_m^* \mathbf{A} \beta_n \, dv = \alpha_n \int \beta_m^* \beta_n \, dv = \alpha_n \delta_{mn}$$

e a matriz fica reduzida a sua diagonal principal com os elementos iguais aos autovalores, ou seja

$$[A] = \begin{bmatrix} \alpha_1 & & & \\ & \alpha_2 & & 0 \\ & & \alpha_3 & \\ & 0 & & \cdot \\ & & & & \cdot \\ & & & & & \cdot \end{bmatrix} \quad (11)$$

Dito de outra maneira: o problema de achar os autovalores de um operador equivale a reduzir sua matriz representativa a sua matriz diagonal. (Por isso é importante, ter métodos numéricos que diagonalizam uma matriz.)

Note que os elementos da diagonal principal de toda matriz hermiteana devem ser reais, já que se o elemento A_{jj} fosse $a + ib$, o elemento A_{jj}^* seria $a - ib$, e estes elementos só podem ser iguais quando $b = 0$, ou seja, quando são reais.

6.3.2 Mudanças de eixos no espaço Hilbert.

Vimos que um operador dado \mathbf{A} num sistema de eixos dado $\{\xi_i\}$ está representado por a matriz $[A_{nm}]$. É claro, que se mudarmos o sistema e aplicarmos um novo sistema de eixos $\{\xi'_i\}$, o mesmo operador estará representado por uma matriz distinta $[A'_{nm}]$. O problema é como encontrar esta nova matriz $[A'_{nm}]$?

Vamos introduzir um novo operador, \mathbf{U} , que faz a transformação do conjunto ortonormal $\{\xi_i\}$ no conjunto, também ortonormal, $\{\xi'_i\}$:

$$\xi'_n = \mathbf{U} \xi_n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (12)$$

(Um exemplo de uma mudança de eixos estudamos na Mecânica, parágrafo 3.6.1, descrevendo rotações por meio de uma **matriz de rotação**.)

Sendo o conjunto $\{\xi_i\}$ completo, podemos transformar todo vetor $\psi = \sum_{n=1, \infty} c_n \xi_n$ em outro vetor ψ' usando \mathbf{U} . Ou seja

$$\psi' = \mathbf{U}\psi = \mathbf{U} \sum_{n=1, \infty} c_n \xi_n = \sum_{n=1, \infty} c_n \mathbf{U}\xi_n = \sum_{n=1, \infty} c_n \xi'_n \quad (13)$$

O operador \mathbf{U} é chamado de **operador unitário** e pode ser definido de diferentes maneiras. Aqui vamos usar a seguinte

Definição

Um operador \mathbf{U} é chamado de **unitário** (ou ortogonal) se satisfaz à relação

$$\mathbf{U} \mathbf{U}^+ = \mathbf{U}^+ \mathbf{U} = \mathbf{I} \quad (14)$$

A matriz \mathbf{U} que representa um operador unitário é uma matriz unitária (ou ortogonal, ou seja as colunas e linhas são vetores ortonormais). Vamos demonstrar que um operador unitário preserva o produto interno e não muda o comprimento de um vetor.

A equação $\xi_n = \mathbf{T} \xi'_n$ define o operador **inverso** de \mathbf{U} , pois temos

$$\xi_n = \mathbf{T} \xi'_n = \mathbf{T} \mathbf{U} \xi_n \rightarrow \mathbf{T} \mathbf{U} = \mathbf{I} \rightarrow \mathbf{T} = \mathbf{U}^{-1} \text{ ou seja } \xi_n = \mathbf{U}^{-1} \xi'_n.$$

Vamos demonstrar que o operador \mathbf{U} deixa inalterado o produto interno, ou seja $(\mathbf{U}\phi, \mathbf{U}\psi) = (\phi, \psi)$.

$$\psi = \sum_{m=1, \infty} c_m \xi_m \text{ e } \varphi = \sum_{n=1, \infty} d_n \xi_n;$$

$$\mathbf{U}\psi = \sum_{m=1, \infty} c_m \mathbf{U}\xi_m = \sum_{m=1, \infty} c_m \xi'_m \text{ e } \mathbf{U}\varphi = \sum_{n=1, \infty} d_n \mathbf{U}\xi_n = \sum_{n=1, \infty} d_n \xi'_n$$

$$(\mathbf{U}\varphi, \mathbf{U}\psi) = (\sum_{n=1, \infty} d_n \xi'_n, \sum_{m=1, \infty} c_m \xi'_m) = \sum_{n,m} (d_n \xi'_n, c_m \xi'_m)$$

$$= \sum_{n,m} d_n^* c_m (\xi'_n, \xi'_m) = \sum_n d_n^* (\sum_m c_m \delta_{nm}) = \sum_n d_n^* c_n$$

temos também

$$(\varphi, \psi) = (\sum_{n=1, \infty} d_n \xi_n, \sum_{m=1, \infty} c_m \xi_m) = \sum_{n,m} d_n^* c_m (\xi_n, \xi_m) = \sum_n d_n^* c_n$$

Por isso, $(\mathbf{U}\varphi, \mathbf{U}\psi) = (\varphi, \psi)$, e daí segue que \mathbf{U} é unitário.

Também podemos escrever $\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^+$ e $\xi_n = \mathbf{U}^+ \xi'_n$.

$\{c_n\}$ sejam os componentes do vetor ψ no sistema $\{\xi_i\}$ e $\{d_n\}$ os do vetor φ .

No sistema $\{\xi'_i\}$ esses componentes são $\{c'_n\}$ e $\{d'_n\}$. Temos, também, que $(\varphi, \psi) = \sum_n d_n^* c_n = \sum_n (d'_n)^* c'_n$, já que o produto interno deve ser independente do sistema de eixos.

Para achar o efeito que tem a mudança da base sobre a matriz representativa do operador \mathbf{A} , consideramos a equação $\varphi = \mathbf{A} \psi$ em ambos os sistemas.

(Em ambos os casos trata-se do mesmo operador e dos mesmos vetores φ e ψ , somente as matrizes representativas são diferentes.)

Usando a base $\{\xi_i\}$ temos

$$\psi = \sum_{n=1, \infty} c_n \xi_n \text{ e } \varphi = \sum_{n=1, \infty} d_n \xi_n; \text{ além disso } \varphi = \mathbf{A} \psi = \sum_{m=1, \infty} c_m \mathbf{A}\xi_m;$$

$$d_n = (\xi_n, \varphi) = (\xi_n, \sum_{m=1, \infty} c_m \mathbf{A}\xi_m) = \sum_m (\xi_n, c_m \mathbf{A}\xi_m) = \sum_m c_m (\xi_n, \mathbf{A}\xi_m)$$

Designando $(\xi_n, \mathbf{A}\xi_m) = \langle \xi_n | \mathbf{A} | \xi_m \rangle$ por A_{nm} obtemos, finalmente,

$$d_n = \sum_{m=1, \infty} A_{nm} c_m, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

Usando a base $\{\xi'_i\}$, obteremos

$$d'_n = (\xi'_n, \varphi) = (\xi'_n, \sum_{m=1, \infty} c'_m \mathbf{A}'\xi'_m) = \sum_m (\xi'_n, c'_m \mathbf{A}'\xi'_m) = \sum_m c'_m (\xi'_n, \mathbf{A}'\xi'_m) \text{ e com}$$

$$A'_{nm} := (\xi'_n, \mathbf{A}' \xi'_m) \text{ resulta } d'_n = \sum_{m=1, \infty} A'_{nm} c'_m, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (16)$$

Também podemos escrever (já que $\xi'_n = \mathbf{U} \xi_n$ e $\xi'_m = \mathbf{U} \xi_m$)

$$A'_{nm} := (\xi'_n, \mathbf{A} \xi'_m) = (\mathbf{U} \xi_n, \mathbf{A} \mathbf{U} \xi_m) = (\xi_n, \mathbf{U}^+ \mathbf{A} \mathbf{U} \xi_m) = (\mathbf{U}^+ \mathbf{A} \mathbf{U})_{nm} \quad (17)$$

Com as regras para a multiplicação de matrizes obteremos

$$C_{r m} = (\mathbf{A} \mathbf{U})_{r m} = \sum_{s=1, \infty} A_{rs} U_{sm}; \quad r = \text{linha}, \quad m = \text{coluna}; \quad \mathbf{C} := \mathbf{A} \mathbf{U}$$

$$d_{n m} = (\mathbf{U}^+ \mathbf{C})_{n m} = \sum_{r=1, \infty} U^+_{nr} C_{r m} := A'_{nm}.$$

U^+_{nr} = elemento da linha n e da coluna r da matriz \mathbf{U}^+

ou seja, $U^+_{nr} := (\xi_n, \mathbf{U}^+ \xi_r)$, $A_{rs} := (\xi_r, \mathbf{A} \xi_s)$; $U_{sm} := (\xi_s, \mathbf{U} \xi_m)$ com $\mathbf{U}^+ = \mathbf{U}^{-1}$

Podemos escrever

$$A'_{nm} = (\mathbf{U}^+ \mathbf{A} \mathbf{U})_{nm} = \sum_{r,s=1, \infty} U^+_{nr} A_{rs} U_{sm}, \quad \text{ou também}$$

$$\mathbf{A}' = \mathbf{U}^+ \mathbf{A} \mathbf{U} = \mathbf{U}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{U} \quad (18)$$

A relação (18) indica a lei de transformação de matrizes ao mudar os eixos. Esta lei tem caráter geral e, por isso, é aplicável também quando o número de dimensões é finito, pois, na sua dedução, nunca foi preciso pôr uma condição ao respeito do número das dimensões.

Mas, observe bem, não para toda matriz unitária \mathbf{U} será \mathbf{A}' mais simples do que \mathbf{A} . Mas, segundo um teorema muito importante de Schur (1909), existe para qualquer matriz \mathbf{A} uma transformação unitária \mathbf{U} tão que $\mathbf{A}' = \mathbf{U}^+ \mathbf{A} \mathbf{U}$ é da seguinte forma (forma canônica de Schur):

$$\mathbf{A}' = \begin{bmatrix} \lambda_1 & A'_{12} & A'_{13} & \cdot & \cdot & A'_{1n} \\ & \lambda_2 & A'_{23} & \cdot & \cdot & A'_{2n} \\ & & \lambda_3 & \cdot & \cdot & A'_{3n} \\ & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & \cdot & \cdot \\ & & & & & \lambda_n \end{bmatrix} \quad (19)$$

Os elementos $A'_{ii} = \lambda_i$ são os autovalores de \mathbf{A} . Além disso, pode-se demonstrar que $\text{Tr } \mathbf{A} = \text{Tr } \mathbf{A}'$ e $\det \mathbf{A} = \det \mathbf{A}'$.

6.4 Medições na Mecânica Quântica

Na mecânica quântica postulamos que a cada grandeza observável \hat{A} corresponde um operador \mathbf{A} . Agora podemos afinar este conceito afirmando que este operador é sempre hermiteano. (Nesta seção designamos as autofunções com φ em vez de ψ .)

A todo autovalor a_n da equação $\mathbf{A}\varphi = a\varphi$ corresponde uma autofunção φ_n e pedimos que o sistema das autofunções $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \dots$ seja completo e que os autovalores formem uma sucessão ordenada $a_1 \leq a_2 \leq a_3 \leq \dots$

Toda partícula ou grupo de partículas está descrita na mecânica quântica por uma função de onda ψ , e o problema de encontrar os valores possíveis da variável \hat{A} reduz-se a achar os autovalores da equação $\mathbf{A}\varphi = a\varphi$. Agora vamos perguntar-nos quais são as probabilidades de cada um dos resultados possíveis. Para responder esta pergunta, expandiremos a função de onda ψ do sistema sob estudo em uma série das autofunções φ_n

$$\psi = \sum_{n=1, \infty} c_n \varphi_n \quad (20)$$

Se o sistema estiver, antes da medição, num autoestado φ_n de \mathbf{A} , então fazendo uma medição da observável \hat{A} daria o resultado certo a_n . Em geral, o sistema está num estado ψ , com $||\psi|| = 1$, que não é um autoestado. Mas ψ sempre pode ser expandido numa série de autoestados φ_n onde $c_n = (\varphi_n, \psi)$.

Uma expansão do quarto postulado afirma que a probabilidade de obter para a observável \hat{A} dum sistema no estado (20) um resultado compreendido no intervalo $a' \leq a \leq a''$ é

$$P(a', a'') = \sum_n |c_n|^2 \quad (21)$$

incluindo na soma unicamente tais valores de n para os quais a_n está compreendido no intervalo $a' \leq a \leq a''$. E, em consequência, quando no intervalo (a', a'') contém o único autovalor a_j , então $P(a', a'') = |c_j|^2$ e $\psi = \varphi_j$.

Agora, ao fazer a experiência, pode suceder que o estado do sistema se altere e, por isso, se medirmos a observável \hat{A} no mesmo sistema uma segunda vez, pode ser que vamos obter um resultado diferente de a_j .

Se somarmos todas as probabilidades possíveis devemos obter

$$P(-\infty, +\infty) = \sum_{n=1, \infty} |c_n|^2 = 1 \quad (22)$$

Vamos demonstrar a Eq. 22, mas antes recordaremos como se pode determinar os coeficientes c_n .

$$\langle \varphi_i | \psi \rangle = (\varphi_i, \psi) = \int \psi \varphi_i^* dv = \int (\sum c_n \varphi_n \varphi_i^*) dv = \sum c_n \int \varphi_i^* \varphi_n dv = \sum c_n \delta_{in} = c_i$$

Agora a Eq. 22, usando $\psi = \sum c_n \varphi_n$ e $\psi^* = \sum c_n^* \varphi_n^*$ e $\int \varphi_i^* \varphi_j dv = \delta_{ij}$, resulta

$$\int \psi^* \psi dv = \sum_{i \neq j} c_i^* c_j \int \varphi_i^* \varphi_j dv + \sum_{k=1, \infty} c_k^* c_k \int \varphi_k^* \varphi_k dv = \sum_{k=1, \infty} c_k^* c_k = \sum_{k=1, \infty} |c_k|^2 = 1$$

q.e.d.

Agora nos resta generalizar a expressão para o **valor esperado** (postulado 5, seção 3.1).

Vamos substituir $\psi = \sum c_n \varphi_n$ na relação $\langle \tilde{A} \rangle = \int \psi^* \mathbf{A} \psi dv$. O cálculo é parecido ao anterior (\tilde{A} é a observável que anteriormente, 3.1, foi designado por Q):

$$\begin{aligned} \langle \tilde{A} \rangle &= \int \psi^* \mathbf{A} \psi dv = \\ &= \sum_{i \neq j} c_i^* c_j a_j \int \varphi_i^* \varphi_j dv + \sum_{k=1, \infty} c_k^* c_k a_k \int \varphi_k^* \varphi_k dv = \sum_{k=1, \infty} c_k^* c_k a_k = \sum_{k=1, \infty} a_k |c_k|^2 \\ \langle \tilde{A} \rangle &= \sum_{k=1, \infty} a_k |c_k|^2 \quad (23) \end{aligned}$$

A Eq. 23 nos dá o valor esperado da observável \tilde{A} em função dos coeficientes c_n e dos autovalores a_n .

Se conhecemos as autofunções e os autovalores, os coeficientes c_n para cada ψ se deduzirão imediatamente por meio da equação $\int \psi \varphi_i dv = c_i$. Conhecendo estes valores, podemos realizar os cálculos requeridos para determinar $\langle \tilde{A} \rangle$ e $P(a', a'')$.

Como indicado, $\langle \tilde{A} \rangle$ é o valor médio que se encontraria se num número elevado de sistemas iguais, todos descritos pela mesma função de onda, efetuarmos um experimento para medir a magnitude da observável \tilde{A} . Se a função de onda fosse $\psi = \varphi_n$, então, sendo $c_n = 1$ e $c_i = 0$ para $i \neq n$, a equação $\langle \tilde{A} \rangle = \sum_{k=1, \infty} a_k |c_k|^2$ daria

$$\langle \tilde{A} \rangle = a_n \quad (24)$$

como efetivamente deveria de ser.

Consideremos o caso da **energia** total dum sistema.

A forma geral da função de onda será uma soma de um número de diferentes funções de onda $\psi_n(x,t)$:

$$\psi(x,t) = \sum_{n=1,\infty} c_n \psi_n(x,t) = \sum_{n=1,\infty} c_n \exp(-iE_n t/\hbar) \psi_n(x) \quad (25)$$

O valor esperado da energia calculamos como

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty,\infty} \psi^*(x,t) i\hbar \partial \psi(x,t) / \partial t \, dx, \text{ onde } i\hbar \partial / \partial t \text{ é o operador da energia.}$$

(Os operadores $\mathbf{E} = i\hbar \partial / \partial t$ e o hamiltoniano $\mathbf{H} = -\hbar^2/2m \Delta + U$ produzem resultados iguais quando aplicados a (25), ou seja eles são operadores equivalentes.) Substituindo (25) na expressão para $\langle E \rangle$ dá

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int \sum_{m=1,\infty} c_m^* \exp(iE_m t/\hbar) \psi_m^*(x) i\hbar \sum_{n=1,\infty} c_n (-iE_n/\hbar) \exp(-iE_n t/\hbar) \psi_n(x) \\ &= \sum_n \sum_m E_n c_m^* c_n \exp[i(E_m - E_n)t/\hbar] \int_{-\infty,\infty} \psi_m^*(x) \psi_n(x) \, dx \end{aligned}$$

A integral é zero para $m \neq n$ e a soma sobre m contribui somente com o termo $m = n$, então temos

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n c_n^* c_n \exp[i(E_n - E_n)t/\hbar] = \sum_{n=1,\infty} E_n |c_n|^2 \quad (26)$$

Quando a partícula se encontra num autoestado, por exemplo $\psi_k(x,t)$, então $c_k = 1$ e $c_n = 0$ para $n \neq k$. Neste caso, a Eq. 26 proporciona $\langle E \rangle = E_k$.

Se $\psi(x,t)$ não for separável, ou seja se não se poderia escrever uma equação como a 25, então os coeficientes c_n serão funções do tempo:

$$\psi(x,t) = \sum_i c_i(t) \psi_i(x) \quad (27)$$

e os coeficientes $c_i(t)$ vão satisfazer a relação

$$c_j(t) = c_j(t_0) \exp[-i E_j (t-t_0)/\hbar] \quad (28)$$

Esta equação diz algo importante sobre medições da energia: os resultados não dependem do tempo. Pois a probabilidade para medir um autovalor E_j é

$$P(E_j) = |c_j(t)|^2 = |c_j(t_0) \exp[-i E_j (t-t_0)/\hbar]|^2 = |c_j(t_0)|^2 = |c_j(0)|^2 \text{ se tomarmos } t_0 = 0.$$

O tempo da medição desaparece devido à forma especial do fator de tempo (fator exponencial e complexo).

6.5 Evolução do valor esperado com o tempo

Seja \mathbf{Q} um operador hermiteano que pode também depender explicitamente do tempo. Queremos saber a velocidade da mudança do valor esperado da observável $\mathbf{Q}(t)$, representada por $\mathbf{Q}(t)$.

$$d\langle \mathbf{Q}(t) \rangle / dt = \int_{-\infty, \infty} \partial / \partial t [\psi^*(x, t) \mathbf{Q}(t) \psi(x, t)] dx \quad (29)$$

Isso podemos escrever como

$$d\langle \mathbf{Q}(t) \rangle / dt = \int_{-\infty, \infty} [\partial \psi^* / \partial t \mathbf{Q} \psi + \psi^* (\partial \mathbf{Q} / \partial t \psi) + \psi^* \mathbf{Q} \partial \psi / \partial t] dx \quad (30)$$

O segundo termo no integrando seria zero, se o operador não dependesse explicitamente do tempo. Geralmente, os operadores efetivamente não dependem do tempo, mas no caso de sistemas expostos a campos externos, \mathbf{Q} sim pode explicitamente depender do tempo.

Para substituir $\partial \psi / \partial t$ e $\partial \psi^* / \partial t$, utilizamos a equação de Schrödinger dependente do tempo e sua complexa conjugada, ou seja

$$i\hbar \partial \psi / \partial t = \mathbf{H} \psi \text{ e } -i\hbar \partial \psi^* / \partial t = \mathbf{H} \psi^* \quad (31)$$

O operador \mathbf{H} é real. Da Eq. (30) obteremos, escrevendo o segundo termo como um valor esperado no lado esquerdo

$$d\langle \mathbf{Q}(t) \rangle / dt - \langle \partial \mathbf{Q}(t) / \partial t \rangle = i / \hbar \int \{ [\mathbf{H} \psi(x, t)]^* \mathbf{Q} \psi(x, t) - \psi^*(x, t) \mathbf{Q} \mathbf{H} \psi(x, t) \} dx \quad (32)$$

$$= i / \hbar [\langle \mathbf{H} \psi | \mathbf{Q} \psi \rangle - \langle \psi | \mathbf{Q} \mathbf{H} \psi \rangle] \quad (33)$$

Utilizando a propriedade hermiteana de \mathbf{H} , podemos combinar os operadores

$$\begin{aligned} d\langle \mathbf{Q}(t) \rangle / dt - \langle \partial \mathbf{Q}(t) / \partial t \rangle &= i / \hbar [\langle \psi | \mathbf{H} \mathbf{Q} \psi \rangle - \langle \psi | \mathbf{Q} \mathbf{H} \psi \rangle] \\ &= i / \hbar \langle \psi | \mathbf{H} \mathbf{Q} - \mathbf{Q} \mathbf{H} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (34)$$

Na direita reconhecemos o comutador $[\mathbf{H}, \mathbf{Q}]$ e temos, então, o resultado

$$d\langle \mathbf{Q}(t) \rangle / dt = \langle \partial \mathbf{Q}(t) / \partial t \rangle + \hbar^{-1} \langle i[\mathbf{H}, \mathbf{Q}] \rangle \quad (35)$$

Quando, como na maioria dos casos, Q não é função explícita do tempo, temos $\langle \partial Q(t)/\partial t \rangle = 0$ e se $[H, Q]$ for zero, também $d\langle Q(t) \rangle / dt = 0$ e podemos formular o seguinte

Teorema:

O valor esperado de um operador que comuta com o hamiltoniano é uma constante do movimento (ou seja, não se modifica quando o estado do sistema evoluir).

Já que todo operador comuta consigo mesmo, temos em particular que $[H, H] = 0$, ou seja que a observável E é conservada. É claro, que a energia não será conservada quando o potencial depender do tempo: $U = U(x, t)$. Em tal caso, o hamiltoniano também seria dependendo do tempo, o que acabamos de excluir. Deveríamos, então, escrever $d\langle E \rangle / dt = \langle \partial U / \partial t \rangle$.

Na mecânica clássica existe uma equação muito parecida à equação (35):

$$dQ(t)/dt = \partial Q / \partial t + \{Q, H\}, \quad (36)$$

onde todas as grandezas são funções e não operadores. $Q[x_i(t), p_i(t); i = 1, 2, 3, \dots, N]$ é uma observável clássica (ou uma variável dinâmica) para um sistema unidimensional de N partículas cujo hamiltoniano é H .

$\{Q, H\}$, o colchete ou parêntese de Poisson, é definido por

$$\{Q, H\} = \sum_{i=1, N} (\partial Q / \partial x_i \partial H / \partial p_i - \partial Q / \partial p_i \partial H / \partial x_i) \quad (37)$$

6.5.1 A conservação da paridade

A demonstração da não conservação da paridade foi gratificado com o prêmio Nobel no ano 1957. Até 1956, pensava-se que paridade fosse um princípio fundamental da Natureza: todos os fenômenos naturais obedeceriam a leis invariantes mediante a reflexão no espelho (transformação esquerdo - direito). Em 1956, os físicos sino-americanos *Chen Ning Yang* e *Tsung Dão Lee*, sugeriram que as leis do decaimento β violariam a paridade, e suas previsões foram prontamente confirmadas em experiências realizadas por *Chien-Shing Wu*, também sino-americana, e colaboradores. (*Chen Ning Yang* e *Tsung Dão Lee* receberam o prêmio Nobel de 1957 pelos seus trabalhos sobre as leis de paridade em partículas elementares.)

Agora resta saber, o que é o operador de paridade Π ? (Veja também 4.5.4)

Considere uma função $\psi(x)$. Define-se o operador de paridade Π pela seguinte relação:

$$\Pi\psi(x) = \psi(-x) \quad (38)$$

Logo, o operador de paridade transforma cada coordenada cartesiana em seu negativo.

O operador Π é linear, pois

$$\Pi[\psi_1(x) + \psi_2(x)] = \psi_1(-x) + \psi_2(-x) = \Pi\psi_1(x) + \Pi\psi_2(x)$$

e

$$\Pi [c\psi(x)] = c\psi(-x) = c \Pi\psi(x)$$

Além disso, podemos mostrar que Π é um operador hermiteano, pois da definição do produto interno segue

$$(\Pi\psi, \varphi) = \int_{-\infty, \infty} \psi^*(-x) \varphi(x) dx = \int_{-\infty, \infty} \psi^*(x')\varphi(-x')dx',$$

onde foi usada a substituição $x' = -x$. Visto que o valor da integral não depende do nome da variável da integração, temos

$$(\Pi\psi, \varphi) = \int_{-\infty, \infty} \psi^*(x)\varphi(-x)dx = (\psi, \Pi\varphi)$$

o que significa que Π é hermiteano.

O operador Π^2 equivale a multiplicar por um, isto é, o operador Π^2 corresponde ao operador unidade, ou seja $\Pi^2 = I$. Isso podemos ver do seguinte cálculo

$$\Pi^2\psi(x) = \Pi \psi(-x) = \psi(x), \text{ já que } \Pi(\Pi\psi) = \Pi(\psi(-x)) = \psi(x) = \psi$$

Da hermiticidade de Π segue que os autovalores de Π são reais. Efetivamente, a equação dos autovalores $\Pi\psi = \lambda\psi$ pode ser multiplicada por Π dando

$$\Pi^2\psi = \lambda\Pi\psi = \lambda^2\psi$$

Porém, como operar com Π^2 equivale a multiplicar por 1, então $\lambda^2 = 1$, e daí $\lambda = \pm 1$. Essa equação nos diz que os autovalores do operador Π^2 são +1 e -1. Se $\lambda = +1$ então diz-se que ψ é uma função par. Quando $\lambda = -1$ diz-se que ψ é uma função ímpar.

Para a autofunção $\psi(x) = \text{sen}x$ encontramos $\Pi\psi(x) = \text{sen}(-x) = -\text{sen}x = -1 \cdot \psi(x)$, o que nos diz que $\lambda = -1$ e que ψ é uma função ímpar.

Para $\psi = \text{cos}x$ teremos $\Pi\psi(x) = +1 \cdot \psi(x)$, logo, $\psi = \text{cos}x$ é uma função par.

Da forma similar veremos que $\psi = e^{-x}$ não é uma autofunção do operador Π , uma vez que $\psi = e^{-x}$ não possui uma paridade definida, pois vemos que

$$\Pi\psi = e^x \text{ e isso significa que } \Pi\psi \neq \pm 1 \cdot \psi$$

Finalmente vamos demonstrar que no caso de um sistema com potencial simétrico, por exemplo no caso $V(-x) = V(x)$, o hamiltoniano do sistema e o operador de paridade comutam, isso é $\Pi\mathbf{H} = \mathbf{H}\Pi$ ou seja $[\Pi, \mathbf{H}] = 0$.

Pois temos

$$\mathbf{H} = p^2/2m + V(x) \text{ com } V(x) = V(-x)$$

$$\mathbf{H}\psi(x) = -\hbar^2/2m d^2\psi(x)/dx^2 + V(x)\psi(x) \text{ e}$$

$$\Pi\mathbf{H}\psi(x) = -\hbar^2/2m \Pi d^2\psi(x)/dx^2 + \Pi V(x)\psi(x)$$

$$= -\hbar^2/2m d^2\psi(-x)/dx^2 + V(-x)\psi(-x)$$

$$= -\hbar^2/2m d^2\psi(-x)/dx^2 + V(x)\psi(-x) = \mathbf{H}\Pi\psi(x)$$

Sendo esta equação válida para qualquer função, temos

$$\mathbf{H}\Pi - \Pi\mathbf{H} = [\mathbf{H}, \Pi] = 0.$$

q.e.d.

Isso tem como conseqüência que $d\langle \Pi \rangle / dt = 0$, como vimos no parágrafo anterior ("se $[\mathbf{H}, \mathbf{Q}]$ for zero, também $d\langle \mathbf{Q}(t) \rangle / dt = 0$ ").

6.5.2 O Teorema de Ehrenfest

A mecânica clássica como limite da mecânica quântica.

Paul Ehrenfest, 18.1.1880 - 25.9.1933, veja a biografia na página

<http://www-groups.dcs.st-and.ac.uk/~history/Mathematicians/Ehrenfest.html>

A mecânica quântica substitui o sistema mecânico sob estudo por uma função de onda ψ . As propriedades de ψ se deduzem das do sistema mecânico real. Quando se trata de uma partícula, esta função de onda será, em geral, um pacote de ondas. Se a partícula é descrita por uma função de onda ψ , que pode ou não ser um pacote de ondas, os valores médios das coordenadas e do momento linear satisfazem às equações

$$m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \langle p_x \rangle = m \langle v_x \rangle$$

$$m \frac{d\langle y \rangle}{dt} = \langle p_y \rangle = m \langle v_y \rangle$$

$$m \frac{d\langle z \rangle}{dt} = \langle p_z \rangle = m \langle v_z \rangle$$

que podemos escrever como

$$d\langle \mathbf{r} \rangle / dt = \langle \mathbf{v} \rangle \quad (40)$$

o que é análoga à equação $d\mathbf{r}/dt = \mathbf{v}$.

O conteúdo da equação (40) constitui o teorema de Ehrenfest, *Z. Phys.* 45,455 (1927), que agora vamos a demonstrar. (O processo do cálculo é longo, mas não tem dificuldade nenhuma. O representaremos detalhadamente por ser seguramente instrutivo.)

Começaremos calculando a derivada com respeito ao tempo de $\langle x \rangle$.

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \psi^* x \psi \, dV = \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} x \psi \, dV + \int \psi^* x \frac{\partial \psi}{\partial t} \, dV$$

Substituímos $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ e $\frac{\partial \psi^*}{\partial t}$ utilizando a equação de Schrödinger dependente do tempo e sua complexa conjugada, confira a Eq. 31.

$$\begin{aligned} d\langle x \rangle / dt &= \int x \psi [i\hbar/2m \Delta \psi - iU/\hbar \psi] dV + \int x \psi [-i\hbar/2m \Delta \psi^* + iU/\hbar \psi^*] dV \\ &= i\hbar/2m \int (x \psi^* \Delta \psi - x \psi \Delta \psi^*) dV \quad (41) \end{aligned}$$

Logo demonstraremos que o segundo termo do integrando pode ser transformado, confira Eqs. 46-53. Essa transformação nos proporcionará

$$d\langle x \rangle / dt = i\hbar/2m \int \psi^* [x \Delta \psi - \Delta(x\psi)] dV \quad (42)$$

É fácil mostrar que $\Delta(x\psi) = x\Delta\psi + 2 \partial\psi/\partial x$, o que dá

$$d\langle x \rangle / dt = -i\hbar/2m \int \psi^* (2\partial\psi/\partial x) dV = -i\hbar/m \int \psi^* \partial\psi/\partial x dV \quad (43)$$

Tomando em conta que $\langle p_x \rangle = -i\hbar \int \psi^* \partial\psi/\partial x dV$, resulta, finalmente,

$$d\langle x \rangle / dt = m^{-1} \langle p_x \rangle, \quad (44)$$

ou seja, a primeira componente da Eq. (40). q.e.d. Devemos dar-nos conta de que este resultado foi somente possível, porque $\langle p_x \rangle$ foi adequadamente definido. É evidente que um cálculo idêntico dará as equações faltantes

$$d\langle y \rangle / dt = m^{-1} \langle p_y \rangle \text{ e } d\langle z \rangle / dt = m^{-1} \langle p_z \rangle \quad (45)$$

Antes de fazer um comentário sobre o teorema de Ehrenfest, vamos derivar a expressão usada para reduzir o segundo termo do integrando da Eq. (41)

Observamos que este termo pode integrar-se por partes. Para fazer isso, comprovaremos primeiro a seguinte identidade:

$$\text{div}[x\psi \text{ grad } \psi^*] = (x\psi) \Delta \psi^* + \text{grad } \psi^* \cdot \text{grad } (x\psi) \quad (46)$$

com as seguintes definições

$$\nabla \psi = \text{grad } \psi = \partial\psi/\partial x \mathbf{i} + \partial\psi/\partial y \mathbf{j} + \partial\psi/\partial z \mathbf{k}; \quad (\nabla = \text{Nabla (hebr.)})$$

$$\Delta \psi = \nabla^2 \psi = \text{div grad } \psi = \nabla \cdot \nabla \psi = \partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2$$

$$\text{observe que } \nabla \cdot \nabla = \nabla^2 = \Delta \text{ (= operador de Laplace)}$$

$$\text{div } \mathbf{f} = \nabla \cdot \mathbf{f} = \partial f_x / \partial x + \partial f_y / \partial y + \partial f_z / \partial z;$$

Exemplo: $\text{div} (f \mathbf{F}) = \partial(f F_x)/\partial x + \partial(f F_y)/\partial y + \partial(f F_z)/\partial z$

Mas, $\partial(f F_x)/\partial x = f \partial F_x/\partial x + F_x \partial f/\partial x$ etc. Finalmente resulta

$\text{div} (f \mathbf{F}) = f (\partial F_x/\partial x + \partial F_y/\partial y + \partial F_z/\partial z) + F_x \partial f/\partial x + F_y \partial f/\partial y + F_z \partial f/\partial z$ ou

$$\text{div} (f \mathbf{F}) = f (\text{div} \mathbf{F}) + \mathbf{F} \cdot \text{grad} f := f (\nabla \cdot \mathbf{F}) + \mathbf{F} \cdot \nabla f \quad (47)$$

tomando $f := x\psi$ e $\mathbf{F} = \text{grad} \psi^* = \nabla \psi^*$, resulta

$\text{div} (x\psi \nabla \psi^*) = x\psi (\text{div} \text{grad} \psi^*) + \text{grad} \psi^* \cdot \text{grad} (x\psi)$

$= (x\psi) (\nabla \cdot \nabla \psi^*) + \nabla \psi^* \cdot \nabla (x\psi)$, ou seja

$$\text{div} (x\psi \nabla \psi^*) = (x\psi) (\Delta \psi^*) + \nabla \psi^* \cdot \nabla (x\psi) \quad (48)$$

Com este resultado volvamos à integral (41)

$$d\langle x \rangle/dt = i\hbar/2m \int_V (x\psi^* \Delta \psi - x\psi \Delta \psi^*) dV$$

onde substituímos $x\psi \Delta \psi^*$ por $(\text{div}(x\psi \nabla \psi^*) - \nabla \psi^* \cdot \nabla (x\psi))$

$$\int_V (xy) \Delta \psi^* dV = \int_V [\text{div}(x\psi \nabla \psi^*) - \nabla \psi^* \cdot \nabla (x\psi)] dV \quad (49)$$

Usando, agora, o teorema de Gauss para transformar uma integral sobre um volume numa integral sobre a superfície do volume:

$$\int_V \text{div} \mathbf{A} = \int_S \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \quad (50)$$

Obteremos

$$\int_V (xy) \Delta \psi^* dV = \int_S (x\psi \nabla \psi^*) \cdot d\mathbf{s} - \int_V \nabla \psi^* \cdot \nabla (x\psi) dV$$

ψ deve sempre anular-se ao longo da superfície S , já que ψ deve tender a zero para grandes distâncias do origem. Assim, a primeira integral se anula e resulta

$$\int_V (x\psi) \Delta \psi^* dV = - \int_V \nabla \psi^* \cdot \nabla (x\psi) dV \quad (51)$$

Repetimos, agora, o processo que acabamos de fazer com o último integrando. Vale a seguinte identidade

$$\text{div}[\psi^* \nabla(x\psi)] = \psi^* \nabla^2(x\psi) + \nabla\psi^* \cdot \nabla(x\psi) \quad (52)$$

Podemos introduzir em (51) a expressão $\nabla\psi^* \cdot \nabla(x\psi)$ que tiramos da Eq. (52)

$$\int_V (x\psi) \Delta\psi^* dV = -\int_V \{\text{div}[\psi^* \nabla(x\psi)] - \psi^* \nabla^2(x\psi)\} dV$$

e, volvendo a aplicar o teorema de Gauss, tenderemos

$$\int_V (x\psi) \Delta\psi^* dV = -\int_S [\psi^* \nabla(x\psi)] \cdot d\mathbf{s} + \int_V \psi^* \nabla^2(x\psi) dV$$

Pelas mesmas razões que antes, a integral sobre a superfície se anula e fica

$$\int_V (x\psi) \Delta\psi^* dV = \int_V \psi^* \nabla^2(x\psi) dV \quad (53)$$

Podemos, finalmente, voltar à integral (41) que queríamos calcular.

O teorema de Ehrenfest que acabamos de demonstrar é só um caso especial do *lei de correspondência* de Bohr, que agora poderíamos pronunciar assim:

A cada lei da mecânica clássica corresponde uma lei análoga na mecânica quântica, lei que se obterá substituindo as variáveis clássicas pelos valores médios das variáveis quânticas correspondentes.

Assim, por exemplo, quando na mecânica clássica existe um potencial, temos para a força $\mathbf{F} = m \, d\mathbf{v}/dt = d\mathbf{p}/dt = -\text{grad } U$. A lei análoga na mecânica quântica será $d\langle \mathbf{p} \rangle / dt = -\text{grad } \langle U \rangle$.

Vemos, assim, que a mecânica clássica pode ser considerada como limite da mecânica quântica. De outra maneira pode-se demonstrar isso, observando que para comprimentos de onda "muito pequenos" a equação de Schrödinger se transforma na equação clássica de Hamilton-Jacobi, que é uma equação diferencial parcial de primeira ordem nas $n + 1$ variáveis independentes $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n, t$.

