Capítulo 2

Postulados Cinemáticos da Mecânica Quântica

No capítulo anterior discutimos alguns aspectos qualitativos da Mecânica Quântica, porém sempre pecamos pela falta de precisão, pois estávamos falando de algo que não havíamos ainda definido! Neste capítulo e no próximo preencheremos essas lacunas de precisão, bem como explicitaremos as bases (postulados) da Mecânica Quântica. Uma vez que a Mecânica Quântica é totalmente diferente da Mecânica Clássica em aspectos qualitativos, é impossível deduzir a primeira partindo da segunda. Neste capítulo postulamos os aspectos cinemáticos da Mecânica Quântica, *i.e.* aqueles que independem do sistema sendo analisado.

2.1 Postulados Cinemáticos

2.1.1 Primeiro Postulado: Estados

O estado de um sistema quântico é totalmente representado através de uma função de onda complexa $\Psi(\mathbf{x}, t)$, sendo válido o princípio da superposição.[1]

[1] Em geral, como veremos no capítulo 5, um estado pode ser mais que uma função de onda. Há sistemas quânticos para os quais o conceito de estado deve ser generalizado.

Este postulado significa que *toda* a informação sobre o sistema está codificada na função de onda $\Psi(\mathbf{x}, t)$, a qual está definida apenas no espaço das configurações do sistema, *i.e.* esta função depende apenas de $\mathbf{x}$ e não de $\mathbf{p}$. Note que esta escolha é coerente com as relações de incerteza, já que não há a necessidade de medir simultaneamente $\mathbf{x}$ e $\mathbf{p}$ com precisão arbitrária para avaliar Ψ. Além disso, a função de onda Ψ não é um observável físico por ser complexa. A primeira vista isto parece estranho, todavia devemos nos lembrar que em eletromagnetismo também trabalhamos com objetos não observáveis, a saber, os potenciais escalar e vetor.

Por exemplo, o estado de um sistema pode ser dado pelas seguintes funções de onda:

$$
\begin{aligned}
\Psi_1(\mathbf{x}) &= N_1 \; e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \;, && (2.1)\\
\Psi_2(\mathbf{x}) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{x}} \; e^{-\frac{\alpha}{2}\mathbf{x}^2} \;, && (2.2)\\
\Psi_3(\mathbf{x}) &= \int d^3\mathbf{k} \; g(\mathbf{k}) \; e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \;, && (2.3)\\
\Psi_4(\mathbf{x}) &= N_4 \; e^{-\frac{\alpha}{2}|\mathbf{x}|} \;. && (2.4)
\end{aligned}
$$

É importante frisar que, assim como um ponto no espaço de fase $(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ pode representar o estado de uma partícula independentemente do sistema que estejamos considerando, uma função de onda Ψ também representa um estado quântico sem ser necessário especificar qual sistema está sendo analisado. Por exemplo, as funções de onda acima podem representar estados de partículas livres, osciladores harmônicos, átomo de hidrogênio, etc.[2]

Dado o caráter ondulatório da matéria, assumimos que combinações lineares de estados Ψ_1 e Ψ_2

$$
\Psi(\mathbf{x}, t) = c_1\Psi_1(\mathbf{x}, t) + c_2\Psi_2(\mathbf{x}, t) \;, \qquad (2.5)
$$

com c_1 e c_2 constantes complexas também são estados possíveis do sistema. Esta propriedade possibilita a existência de interferência e difração, fatos estes observados experimentalmente. Note que a função

[2]É óbvio que devemos tomar cuidado com condições de contorno, a exemplo do que é feito classicamente com uma partícula confinada numa caixa.

de onda (2.3) acima pode ser interpretada como uma superposição de estados da forma (2.1), onde as constantes são dadas por $g(\mathbf{k})$.

O princípio da superposição nada mais é do que uma manifestação da estrutura matemática da Mecânica Quântica: se a combinação linear de dois estados é um estado, então, o conjunto dos estados do sistema forma um **espaço vetorial sobre os complexos**! Este é um grande salto em relação à Mecânica Clássica já que o espaço dos estados, segundo esta última, é o espaço de fase $(\mathbf{x}, \mathbf{p})$.

Agora que sabemos quais são os possíveis estados do sistema e que estes não são observáveis, precisamos postular a interpretação da função de onda Ψ.

2.1.2 Segundo Postulado: Interpretação Estatística

Interpretamos $|\Psi(\mathbf{x},t)|^2$ como sendo a densidade de probabilidade de encontrarmos a partícula no ponto $\mathbf{x}$. Isto significa que a probabilidade ($P(\mathbf{x})$) de encontrar uma partícula num volume $d^3\mathbf{x}$ em torno do ponto $\mathbf{x}$ é dada por

$$P(\mathbf{x}) \equiv |\Psi(\mathbf{x},t)|^2 \; d^3\mathbf{x} \; . \tag{2.6}$$

Note que esta interpretação é coerente com as experiências de interferência e difração, pois podemos assim associar o número de partículas chegando a um dado ponto com $|\Psi(\mathbf{x},t)|^2$. Além disso, esta interpretação para Ψ acarreta que a posição $\mathbf{x}$ é uma variável aleatória.

Para que esta interpretação probabilística seja coerente é necessário que

$$\int d^3\mathbf{x} \; |\Psi(\mathbf{x},t)|^2 = 1 \; , \tag{2.7}$$

i.e. a probabilidade de encontrar a partícula em algum ponto do espaço deve ser 1. Deste requerimento segue que a função de onda Ψ deve ser de quadrado integrável.[3]

Exemplo: As densidades de probabilidade associadas a Ψ_1, Ψ_2 e Ψ_4 acima são respectivamente dadas por

$$f_1(\mathbf{x}) = |\Psi_1(\mathbf{x})|^2 \;\; = \;\; |N_1|^2 \quad \text{(constante)} \; , \tag{2.8}$$

[3] Mais tarde mostraremos que devemos generalizar os nossos conceitos.

$$f_2(\mathbf{x}) = |\Psi_2(\mathbf{x})|^2 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha \mathbf{x}^2} , \tag{2.9}$$

$$f_4(\mathbf{x}) = |\Psi_4(\mathbf{x})|^2 = |N_4|^2 \, e^{-\alpha|\mathbf{x}|} . \tag{2.10}$$

Para que f_1 e f_4 possam ser interpretadas como densidades de probabilidade devemos escolher N_1 e N_4 de modo a ter a Eq. (2.7) satisfeita.[4]

Exercício: *Calcule N_1 (N_4) para que a densidade de probabilidade f_1 (f_4) esteja devidamente normalizada.*

A necessidade de normalizarmos a densidade de probabilidade $|\Psi|^2$ associada ao estado $\Psi(\mathbf{x}, t)$ leva-nos a interpretar como sendo equivalentes (ou iguais) duas funções de onda que difiram apenas por uma constante (complexa) multiplicativa. É interessante notar que, apesar deste conceito de igualdade de funções de onda, o conjunto de todos os estados possíveis forma um espaço vetorial.

2.1.3 Terceiro Postulado: Valores Médios

Agora vamos voltar a nossa atenção para a relação entre o estado de um sistema e valores de observáveis físicos. Para tanto postularemos como obter valores médios de medidas de observáveis físicos, tais como posição, momento, energia, momento angular, etc. Para motivarmos a definição que daremos a seguir examinemos o caso de observáveis que dependem apenas da posição da partícula.

Valores médios de funções da posição

Dado que $|\Psi(\mathbf{x}, t)|^2$ é a densidade de probabilidade da partícula ser encontrada no ponto $\mathbf{x}$, $\mathbf{x}$ é uma variável aleatória cuja média da componente j é dada por

$$\langle \mathbf{x}_j \rangle = \int d^3\mathbf{x} \; \mathbf{x}_j |\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 . \tag{2.11}$$

[4] No caso de f_1 devemos ainda considerar que o espaço seja finito.

Com esta interpretação é natural associar $\Delta \mathbf{x}_j$, utilizado no primeiro capítulo, ao desvio padrão desta variável aleatória.

$$(\Delta \mathbf{x}_j)^2 \;=\; \int d^3\mathbf{x}\;\; (\mathbf{x}_j - \langle \mathbf{x}_j \rangle)^2 \, |\Psi(\mathbf{x},t)|^2 \tag{2.12}$$

Por exemplo, utilizando o estado gaussiano dado pela Eq. (2.2) temos que

$$\langle \mathbf{x}_j \rangle \;=\; 0 \quad \text{e} \quad (\Delta \mathbf{x}_j)^2 \;=\; \frac{1}{2\alpha} \; .$$

É também imediato verificar que o valor médio de uma função $f(\mathbf{x})$ é dado por

$$\begin{aligned} \langle f(\mathbf{x}) \rangle \;&=\; \int d^3\mathbf{x}\; f(\mathbf{x})\; |\Psi(\mathbf{x},t)|^2 \; , \\ &=\; \int d^3\mathbf{x}\; \Psi^*(\mathbf{x},t)\; f(\mathbf{x})\; \Psi(\mathbf{x},t) \; , \end{aligned} \tag{2.13}$$

onde reescrevemos a expressão visando uma notação unificada com o restante deste capítulo.

Valores Médios de um Observável Qualquer

Uma vez que a posição $\mathbf{x}$ foi interpretada como sendo uma variável aleatória é natural considerar que todos os observáveis físicos também sejam variáveis aleatórias, já que estes, em geral, são funções da posição. Logo, devemos definir como relacionar o estado Ψ de uma sistema com valores médios dos observáveis. Para um estado satisfazendo a condição de normalização (2.7), **postulamos** que

O valor esperado de qualquer variável dinâmica $A(\mathbf{p},\mathbf{x})$ **é dado por**

$$\langle \mathbf{A} \rangle = \int \mathbf{d^3x}\;\; \boldsymbol{\Psi}^*(\mathbf{x},\mathbf{t})\mathbf{A}_{\text{op}}\boldsymbol{\Psi}(\mathbf{x},\mathbf{t}) \; , \tag{2.14}$$

onde $\mathbf{A}_{\text{op}}$ **é um operador linear o qual "*pode*" ser obtido do seu análogo clássico** $\mathbf{A}_{\text{cl}}(\mathbf{p},\mathbf{x})$ **através de** $\mathbf{A}_{\text{op}} = \mathbf{A}_{\text{cl}}(\frac{\boldsymbol{\hbar}}{\mathbf{i}}\nabla,\mathbf{x})$**.** Utilizando esta regra notamos que o operador posição é realizado pela multiplicação pelo argumento da função, ao passo que o momento é o gradiente da função multiplicado por $\hbar/i$.

É importante frisar que, por causa do caráter probabilístico da Mecânica Quântica, estes valores esperados representam a média do observável obtida numa série de experimentos iguais e não o resultado de uma medida isolada.

Exemplos

• Utilizando esta regra para associar operadores a observáveis temos que o valor médio da componente j do momento linear é dado por

$$\langle \mathbf{p}_j \rangle = \int d^3\mathbf{x}\ \Psi^*(\mathbf{x},t)\ \frac{\hbar}{i}\nabla_j \Psi(\mathbf{x},t)\ , \tag{2.15}$$

enquanto o valor esperado da energia ($\langle H \rangle$) de um sistema, cuja hamiltoniana clássica é dada por $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$, é obtido calculando

$$\langle H \rangle = \int d^3\mathbf{x}\ \Psi^*(\mathbf{x},t) \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i}\nabla \right)^2 + V(\mathbf{x}) \right] \Psi(\mathbf{x},t)\ . \tag{2.16}$$

• Mais concretamente, para uma partícula livre ($V \equiv 0$) cuja função de onda é dada pela Eq. (2.2) temos que

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \hbar \mathbf{k}_0\ , \tag{2.17}$$

$$\langle H \rangle = \int d^3\mathbf{x}\ \Psi_2^*(\mathbf{x},t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \right] \Psi_2(\mathbf{x},t) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_0^2}{2m} + \frac{3}{4}\frac{\hbar^2}{m}\alpha \tag{2.18}$$

• Os operadores associados às componentes do momento angular orbital ($\mathbf{L} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$) são dados por

$$L_x = yp_z - zp_y = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right)\ , \tag{2.19}$$

$$L_y = zp_x - xp_z = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right)\ , \tag{2.20}$$

$$L_z = xp_y - yp_x = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right)\ . \tag{2.21}$$

Como vimos acima, os observáveis físicos (A) foram transformados em variáveis aleatórias cujas médias sabemos calcular. Podemos utilizar este postulado também para calcular suas variâncias através de

$$(\Delta A)^2 \equiv \int d^3\mathbf{x}\ \Psi^*(\mathbf{x})\,[A_{op} - \langle A\rangle]^2\,\Psi(\mathbf{x})\ . \qquad (2.22)$$

Por exemplo, para o estado gaussiano dado pela Eq. (2.2) temos que a variância da componente j do momento é dada por

$$(\Delta \mathbf{p}_j)^2 = \frac{\hbar^2}{2}\ \alpha\ . \qquad (2.23)$$

Note que para este estado $\Delta x\ \Delta p_x = \hbar/2$. Como mostraremos neste capítulo, este é o valor mínimo para o produto dessas incertezas.

2.2 Aspectos Matemáticos

Dada a importância dos operadores no formalismo da Mecânica Quântica vamos agora analisar suas propriedades, bem como quais os requisitos que estes devem satisfazer para poderem representar um observável físico.

2.2.1 Propriedades dos observáveis

Um primeiro vínculo que os operadores associados a observáveis físicos devem satisfazer é que o valor médio $\langle A\rangle$ deve ser um número real, ou seja,

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle^*\ .$$

Portanto, a seguinte igualdade deve ser satisfeita,

$$\int d^3\mathbf{x}\ \Psi^*(\mathbf{x},t)\ A_{\text{op}}\ \Psi(\mathbf{x},t) = \int d^3\mathbf{x}\ \Big(A_{\text{op}}\Psi(\mathbf{x},t)\Big)^*\ \Psi(\mathbf{x},t)\ . \qquad (2.24)$$

Os operadores que satisfazem esta igualdade são chamados de *hermitianos.*

Exercício: *Mostre que para um operador hermitiano A temos que $\int d^3\mathbf{x}\ \Psi^* A\Phi = \int d^3\mathbf{x}\ (A\Psi)^*\Phi$, para qualquer par de funções Ψ, Φ.*

Exemplo: operador posição

Vimos acima que o operador associado à posição é simplesmente a multiplicação por $\mathbf{x}$. É fácil ver que este operador é hermitiano:

$$\int d^3\mathbf{x}\ \left(\mathbf{x}\Psi(\mathbf{x},t)\right)^*\ \Psi(\mathbf{x},t) = \int d^3\mathbf{x}\ \Psi^*(\mathbf{x},t)\ \mathbf{x}\ \Psi(\mathbf{x},t) \tag{2.25}$$

uma vez que $\mathbf{x}$ é real.

Exemplo: operador momento

Definimos o operador momento como sendo $\frac{\hbar}{i}\nabla$, mas sob que condições este operador é hermitiano? Para responder a esta pergunta avaliamos (2.24):

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{p}_{\rm op}\rangle - \langle \mathbf{p}_{\rm op}\rangle^* &= \int d^3\mathbf{x}\ \left[\Psi^*\frac{\hbar}{i}\nabla\Psi - \Psi\frac{\hbar}{-i}\nabla\Psi^*\right] , \\
&= \frac{\hbar}{i}\int d^3\mathbf{x}\ \nabla\left(\Psi^*\Psi\right) , \qquad (2.26)\\
&= \frac{\hbar}{i}\int dS\ \mathbf{n}\ \Psi^*\Psi ,
\end{aligned}$$

onde $\mathbf{n}$ é a normal exterior à superfície do volume considerado. Caso o espaço seja infinito, as funções de onda devem tender rapidamente a zero a grandes distâncias ($R \to \infty$) a fim de garantir que sejam normalizáveis. Com isto a última integral anula-se.

Exercício: *Mostre que a integral acima realmente se anula para funções de quadrado integrável.*

Exercício: *Mostre que a hamiltoniana*

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \tag{2.27}$$

é hermitiana se $\mathbf{p}$ *e* $\mathbf{x}$ *o forem.*

2.2.2 Autovalores

Dado um operador linear A, dizemos que a constante a é um autovalor de A e Ψ_a é o correspondente autovetor (autofunção) se

$$A\Psi_a = a\Psi_a \ , \tag{2.28}$$

onde Ψ_a não é a função de onda identicamente nula.

Exemplo: A função de onda

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = N \ e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} \tag{2.29}$$

é autofunção do operador momento $\frac{\hbar}{i}\nabla$ com autovalor $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$:

$$\frac{\hbar}{i}\nabla \ Ne^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} = \hbar\mathbf{k} \ Ne^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} \ ,$$

e também da Hamiltoniana $H = \frac{1}{2m}(\frac{\hbar}{i}\nabla)^2$

$$H \ Ne^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} \ Ne^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} \ ,$$

sendo o autovalor da energia dado por $\hbar^2\mathbf{k}^2/2m$.

Dado que o formalismo da Mecânica Quântica é baseado em operadores lineares, temos que o uso dos autovetores e autovalores é muito comum como veremos extensivamente.

2.2.3 Autofunções e autovalores de operadores hermitianos

Uma propriedade importante dos *operadores hermitianos* é que os seus autovalores são reais. Este fato pode ser demonstrado multiplicando a Eq. (2.28) por Ψ_a^* e integrando em $d^3\mathbf{x}$

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{x} \ \Psi_a^* A\Psi_a &= a\int d^3\mathbf{x} \ \Psi_a^*\Psi_a \\ &= \int d^3\mathbf{x} \ (A\Psi_a)^* \, \Psi_a = a^* \int d^3\mathbf{x} \ \Psi_a^*\Psi_a \ , \end{aligned} \tag{2.30}$$

onde utilizamos que A é hermitiano. Logo,

$$(a - a^*) \int d^3\mathbf{x}\ \Psi_a^* \Psi_a = 0 \tag{2.31}$$

e temos que a é real ($a = a^*$) já que $\int d^3\mathbf{x}\ \Psi_a^* \Psi_a \neq 0$.

Antes de prosseguirmos é interessante ressaltar que a quantidade

$$\int d^3\mathbf{x}\ \Psi_1^*(\mathbf{x}, t)\ \Psi_2(\mathbf{x}, t) \tag{2.32}$$

é um produto escalar entre Ψ_1 e Ψ_2 no espaço das funções quadraticamente integráveis. Com isso em mente, dizemos que duas funções Ψ_1 e Ψ_2 são ortogonais se

$$\int d^3\mathbf{x}\ \Psi_1^*(\mathbf{x}, t)\ \Psi_2(\mathbf{x}, t) = 0\ . \tag{2.33}$$

Exercício: *Mostre que a Eq. (2.32) de fato define um produto no espaço vetorial das funções de quadrado integrável.*

Outra propriedade importante dos operadores hermitianos é que autofunções associadas a autovalores distintos são ortogonais. De fato, se $A\Psi_{a_i} = a_i \Psi_{a_i}$, com i=1,2..., então a igualdade

$$\int d^3\mathbf{x}\ \Psi_{a_j}^* A \Psi_{a_k} = \int d^3\mathbf{x}\ \left(A\Psi_{a_j}\right)^* \Psi_{a_k} \tag{2.34}$$

implica que

$$(a_j - a_k) \int d^3\mathbf{x}\ \Psi_{a_j}^* \Psi_{a_k} = 0\ . \tag{2.35}$$

Logo, para autovalores distintos ($a_j \neq a_k$) temos que

$$\int d^3\mathbf{x}\ \Psi_{a_j}^* \Psi_{a_k} = 0\ ,$$

ou seja, Ψ_{a_j} é ortogonal a Ψ_{a_k} para $a_j \neq a_k$.

Posturema: Vamos assumir sem prova que o conjunto dos autovetores de um operador hermitiano A forma uma base do espaço.[5] Isto significa que podemos escrever qualquer estado Ψ como uma combinação

[5] Isto é verdade para espaços vetoriais de dimensão finita, sendo necessária a sua demonstração caso a caso para espaços de dimensão infinita.

linear dos autovetores Ψ_{a_k} do operador A

$$\Psi = \sum_k c_k \Psi_{a_k} \ , \tag{2.36}$$

onde os c_k são constantes. Uma vez que o operador A é linear sempre podemos escolher suas autofunções tais que

$$\int d^3\mathbf{x} \ \Psi^*_{a_j} \Psi_{a_k} = \delta_{jk} \ , \tag{2.37}$$

i.e. com o ajuste de uma constante multiplicativa o conjunto de autovalores de A forma uma base ortonormal.[6] Além disso, com esta escolha da normalização temos que

$$c_k = \int d^3\mathbf{x} \ \Psi^*_{a_k}(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) \ . \tag{2.38}$$

Exercício: *Mostre a Eq. (2.38) utilizando as Eqs. (2.36) e (2.37). Qual a interpretação geométrica deste resultado?*

2.2.4 Comutatividade

Um aspecto importante do uso de operadores em Mecânica Quântica é que operadores em geral não comutam, *i.e.* $AB \neq BA$. Definimos o comutador de dois operadores A e B como sendo o operador $[A, B]$ dado por

$$[A, B] \equiv AB - BA \ . \tag{2.39}$$

Exemplo: $[\mathbf{p}_j, \mathbf{x}_k]$

Os operadores $\mathbf{x}$ e $\mathbf{p}$ não comutam. De fato,

$$[\mathbf{p}_j, \mathbf{x}_k]\Psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j}(\mathbf{x}_k \Psi) - \mathbf{x}_k \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j}\Psi = \frac{\hbar}{i}\Psi\delta_{jk} \ ,$$

[6]Neste ponto estamos esquecendo a possibilidade de degenerescência, fato este que não invalida esta propriedade, mas requer apenas mais cuidado.

para qualquer função Ψ. Isto permite-nos concluir que

$$[\mathbf{p}_j, \mathbf{x}_k] = \frac{\hbar}{i}\delta_{jk} \ . \tag{2.40}$$

É interessante notar que o comutador acima possui uma relação simples com o resultado em Mecânica Clássica para o colchete de Poisson (Eq. (1.10)) das mesmas variáveis: o comutador quântico é dado pelo colchete de Poisson clássico multiplicado por $\hbar/i$.

Uma conseqüência da não comutatividade dos operadores é a possível existência de ambiguidades na definição de observáveis que envolvam na sua expressão clássica produtos de observáveis (operadores). Por exemplo, se um observável clássico contém o produto $\mathbf{xp}$ é possível associar a este três expressões quânticas diferentes, a saber,

$$\mathbf{xp} \quad , \quad \mathbf{px}\ (= \mathbf{xp} - i\hbar) \quad \text{e} \quad \frac{1}{2}(\mathbf{xp} + \mathbf{px})\ (= \mathbf{xp} - \frac{i}{2}\hbar) \ .$$

Em alguns casos, como este exemplo, é possível eliminar as ambiguidades impondo que o operador seja hermitiano.[7] Todavia, em geral, pode ser que existam várias escolhas conduzindo a operadores hermitianos.

Podemos mostrar as seguintes propriedades dos comutadores a partir de sua definição:

$$\begin{aligned} [A, B] &= -[B, A] \ , && (2.41) \\ [A, c_1 B + c_2 C] &= c_1 [A, B] + c_2 [A, C] \ , && (2.42) \\ [A, BC] &= B[A, C] + [A, B]C \ , && (2.43) \end{aligned}$$

onde A, B, e C são operadores e c_1 e c_2 são constantes arbitrárias.

Exemplo: momento angular orbital

Utilizando a relação de comutação entre $\mathbf{x}$ e $\mathbf{p}$ e as relações acima podemos mostrar que

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z \ , && (2.44) \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \ , && (2.45) \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y \ . && (2.46) \end{aligned}$$

[7]Mostre que apenas a última expressão define um operador hermitiano.

2.3 Conseqüências dos Postulados Cinemáticos

2.3.1 Estados com incerteza mínima

Dado um operador hermitiano A sabemos que as medidas desde observável físico podem ser caracterizadas pela sua média $\langle A \rangle$ e pelo seu desvio padrão

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} \; . \tag{2.47}$$

É natural perguntarmos para que estados Ψ_a a incerteza na medida de A é mínima, *i.e.* quais são os estados para os quais ΔA é mínimo. Dado que $\Delta A \geq 0$, verifiquemos se existem estados tais que $\Delta A = 0$. Para tanto note que

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \int d^3\mathbf{x} \; \Psi_a^* (A - \langle A \rangle)^2 \Psi_a \\ &= \int d^3\mathbf{x} \; \left((A - \langle A \rangle) \Psi_a \right)^* (A - \langle A \rangle) \Psi_a \\ &= \int d^3\mathbf{x} \; |(A - \langle A \rangle) \Psi_a|^2 = 0 \; , \end{aligned} \tag{2.48}$$

onde usamos que $A - \langle A \rangle$ é hermitiano; prove! Se a incerteza na medida é mínima (nula), o integrando deve anular-se identicamente, o que conduz a

$$(A - \langle A \rangle) \; \Psi_a = 0 \; ,$$

ou seja, Ψ_a é um autovetor de A com autovalor $\langle A \rangle$. Uma vez que A é um operador hermitiano sabemos que ele possui autovetores os quais formam uma base do espaço de estados, garantindo assim a possibilidade de fazer-se medidas com incerteza nula.

2.3.2 Resultados de medidas de observáveis

O último postulado que enunciamos trata da ligação entre o estado do sistema $\Psi(\mathbf{x}, t)$ e a média de medidas de um observável A. Todavia, este postulado não explicita quais podem ser os possíveis resultados de **uma** medida do observável A. Nesta seção, vamos utilizar as propriedades de operadores hermitianos e a função característica da distribuição de probabilidades da variável aleatória A para provar que os possíveis resultados de uma medida de A são seus autovalores.

A função característica $\langle e^{i\xi A}\rangle$ associada ao observável A é dada por

$$\langle e^{i\xi A}\rangle \equiv \int d^3\mathbf{x}\ \Psi^*(\mathbf{x})\ e^{i\xi A}\ \Psi(\mathbf{x})\ , \tag{2.49}$$

onde o operador linear[8] $e^{i\xi A}$ é definido através da série

$$e^{i\xi A}\Psi \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\xi)^n}{n!} A^n \Psi\ . \tag{2.50}$$

Agora, utilizamos que qualquer estado Ψ pode ser escrito como a superposição linear das autofunções de A (Eq. (2.36)), normalizadas segundo a Eq. (2.37), *i.e.* $\Psi = \sum_k c_k \Psi_{a_k}$

$$\begin{aligned} e^{i\xi A}\Psi &= e^{i\xi A}\sum_k c_k \Psi_{a_k} &(2.51)\\ &= \sum_k c_k e^{i\xi A}\Psi_{a_k}\ , &(2.52)\end{aligned}$$

onde a última igualdade vem do fato de $e^{i\xi A}$ ser linear. Usando que $e^{i\xi A}\Psi_{a_k} = e^{i\xi a_k}\Psi_{a_k}$ para autovetores de A, segue que

$$e^{i\xi A}\Psi = \sum_k c_k e^{i\xi a_k}\Psi_{a_k}\ . \tag{2.53}$$

Logo, substituindo este resultado na expressão para a função característica temos que

$$\begin{aligned} \langle e^{i\xi a}\rangle &= \sum_k c_k e^{i\xi a_k} \int d^3\mathbf{x}\ \Psi^*(\mathbf{x})\Psi_{a_k}(\mathbf{x}) &(2.54)\\ &= \sum_k e^{i\xi a_k}|c_k|^2\ , &(2.55)\end{aligned}$$

onde empregamos o complexo conjugado da relação (2.38).

Portanto, os possíveis resultados de uma medida do observável A são os seus autovalores. Mais ainda, a probabilidade de obter-se um dado a_k é dada por $|c_k|^2$, onde c_k é o

[8] Mostre que este operador de fato é linear.

coeficiente de Ψ_{a_k} na expansão do estado do sistema em autofunções normalizadas de A.[9]

Note que os resultados possíveis de uma medida do observável A dependem do operador associado a ele e independem do estado ou do sistema sendo considerado. Todavia, a probabilidade de obter-se um dado resultado depende do estado Ψ do sistema.

É interessante notar que a soma das probabilidades dos diversos resultados é de fato um, desde que a função de onda Ψ esteja propriamente normalizada. De fato, a partir de (2.55) vemos que para $\xi = 0$

$$\langle e^{i\xi a}\rangle|_{\xi=0} \;=\; \langle 1\rangle \;=\; \sum_k |c_k|^2 \;. \tag{2.56}$$

Agora utilizando (2.49) para $\xi = 0$ vemos que

$$\langle 1\rangle \;=\; \int d^3\mathbf{x}\;\Psi^*(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}) \;. \tag{2.57}$$

Portanto, se Ψ estiver normalizada, como deveria estar, temos que

$$\sum_k |c_k|^2 \;=\; \int d^3\mathbf{x}\;\Psi^*(\mathbf{x})\Psi(\mathbf{x}) \;=\; 1 \;. \tag{2.58}$$

Podemos ainda utilizar esta expressão para a função característica para obter que

$$\langle A^n\rangle = \sum_k |c_k|^2 a_k^n \;. \tag{2.59}$$

Dada a interpretação probabilística de $|c_k|^2$, este resultado é absolutamente natural.

2.3.3 Relações de Incerteza

Mostraremos agora que as relações de incerteza discutidas no capítulo anterior são uma conseqüência natural dos postulados da Mecânica Quântica. Definimos $(\Delta A)^2$ através de

$$(\Delta A)^2 \equiv \langle [A - \langle A\rangle]^2\rangle \;, \tag{2.60}$$

[9] Em vários livros textos, este resultado é introduzido como sendo um postulado.

o qual pode ser escrito na forma

$$(\Delta A)^2 = \int d^3\mathbf{x} \;\; [(A - \langle A \rangle)\Psi]^* \, [(A - \langle A \rangle)\Psi] \;\; , \tag{2.61}$$

onde utilizamos que o operador $A - \langle A \rangle$ é hermitiano. Logo, temos que

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 (\Delta B)^2 = \;\; & \int d^3\mathbf{x} \quad [(A - \langle A \rangle)\Psi]^* \, [(A - \langle A \rangle)\Psi] \times \\ & \int d^3\mathbf{x} \quad [(B - \langle B \rangle)\Psi]^* \, [(B - \langle B \rangle)\Psi] \;\; . \end{aligned} \tag{2.62}$$

Neste ponto é importante lembrar da desigualdade de Schwarz (mostre-a) que diz que para quaisquer funções f e g vale

$$\int d^3\mathbf{x} \; f^* f \times \int d^3\mathbf{x} \; g^* g \geq \left| \int d^3\mathbf{x} \; f^* g \right|^2 \;\; . \tag{2.63}$$

Identificando $f = (A - \langle A \rangle)\Psi$ e $g = (B - \langle B \rangle)\Psi$ em (2.62) temos que

$$(\Delta A)^2 \; (\Delta B)^2 \geq \left| \int d^3\mathbf{x} \;\; [(A - \langle A \rangle)\Psi]^* \, [(B - \langle B \rangle)\Psi] \right|^2 \;\; . \tag{2.64}$$

Uma vez que para qualquer número complexo z vale $|z|^2 \geq (Im \; z)^2 = [(z - z^*)/2i]^2$, temos que

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 \; (\Delta B)^2 \;\; & \geq \;\; \left| \frac{1}{2i} \int d^3\mathbf{x} \; (f^* g - g^* f) \right|^2 && (2.65) \\ & = \;\; \left| \int d^3\mathbf{x} \; \Psi^* \frac{1}{2i} [A, B] \Psi \right|^2 \;\; , && (2.66) \end{aligned}$$

o que pode ser escrito na forma

$$\Delta A \; \Delta B \;\; \geq \;\; \left| \left\langle \frac{1}{2i} \; [A, B] \right\rangle \right| \;\; . \tag{2.67}$$

A interpretação deste resultado é simples: se dois operadores A e B não comutam, então não podemos medir simultaneamente os observáveis associados a eles com precisão absoluta. Por exemplo, vimos anteriormente que $[\mathbf{x}_j, \mathbf{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}$, logo temos que

$$\Delta \mathbf{x}_j \; \Delta \mathbf{p}_k \;\; \geq \;\; \frac{\hbar}{2} \; \delta_{jk} \;\; . \tag{2.68}$$

Exercício: *Obtenha os estados para os quais a igualdade* $\Delta x \ \Delta p_x = \hbar/2$ *é verdadeira.*

Um outro exemplo de observáveis que não podemos medir simultaneamente são as componentes do momento angular, as quais obedecem a relação de comutação $[L_x, L_y] = i\hbar L_z$ e suas permutações cíclicas; vide Eqs. (2.44)–(2.46).

$$\Delta L_x \ \Delta L_y \ \geq \ \hbar \ \langle L_z \rangle \tag{2.69}$$

Note que neste caso, a precisão depende do estado do sistema através do valor esperado de L_z.