Física Quântica

Aula 11

Operadores e Valores Médios de Observáveis

Alex Gomes Dias

31 de março de 2016

- Em uma de nossas discussões passadas discorremos sobre questões relativas as medições em sistemas e a comparação com as previsões fornecidas pela teoria quântica. Revisitemos essas questões com objetivo de ampliar nosso conhecimento sobre observáveis cujos valores médios podem ser previstos pela teoria.

Em nossas discussões tomaremos por base potenciais independentes do tempo e sistemas unidimensionais.

Dado um potencial a equação de Schrödinger fornece as autofunções, cujas formas são fixadas pelas condições de contorno do sistema.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d\,x^2}\psi\left(x\right)+V\left(x\right)\psi\left(x\right)=E\,\psi\left(x\right)$$

Com as autofunções $\psi\left(x\right)$ as distribuições de probabilidades $P_{\psi}\left(x\right)=\left|\psi\left(x\right)\right|^2$ são construídas, e a partir destas calcula-se valores médios de posições por exemplo.

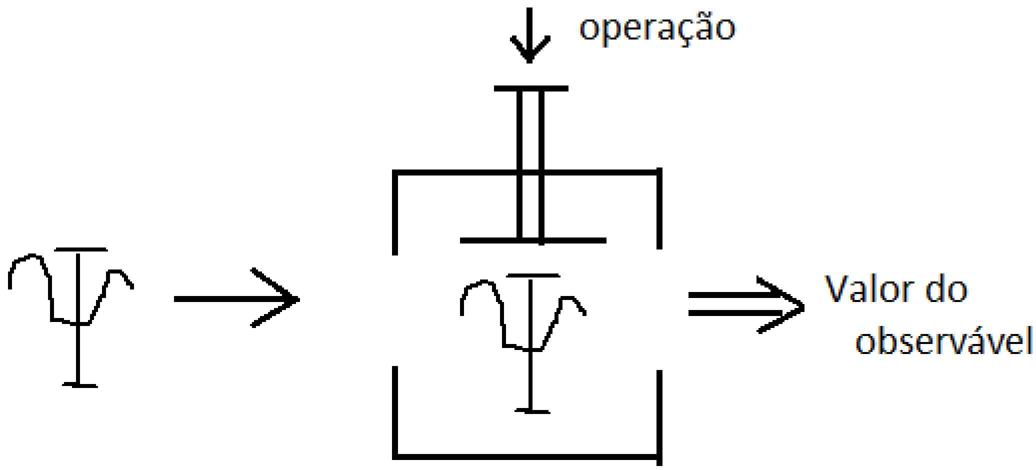
A pergunta a ser colocada é a seguinte:

Conhecida a função de onda como podem ser extraídas as informações sobre a posição, momento, e etc.?

Cada estado possível do sistema tem sua função de onda.

$$\Psi\left(x,t\right)\longrightarrow \text{estado do sistema.}$$

Teoricamente, $\Psi(x,t)$ contém as informações que podem ser extraidas do sistema. A questão passa a ser a de definir as operações matemáticas realizadas com $\Psi(x,t)$ para obter valores dos observáveis.



Tipos de operações comuns realizadas com uma função são:

- multiplicação

- derivação

- integração

As distribuições de probabilidades:

$$P_\psi(x) = \psi^*(x)\,\psi(x) = \mid \psi(x) \mid^2$$

são observáveis. O perfil de uma função $P_\psi(x)$ poderia ser determinado num sistema de partícula através de uma série de medidas de posição.

Da estatística elementar aprendemos que dada uma distribuição de probabilidades $P\left(x\right)$ o valor médio de x, denotado por $\langle x\rangle$, é obtido através da operação

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P\left(x\right)\, x\, dx$$

Naturalmente, na mecânica quântica temos que o valor médio do observável posição x de uma partícula que se encontra no estado

$$\Psi\left(x,t\right) = \psi\left(x\right) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

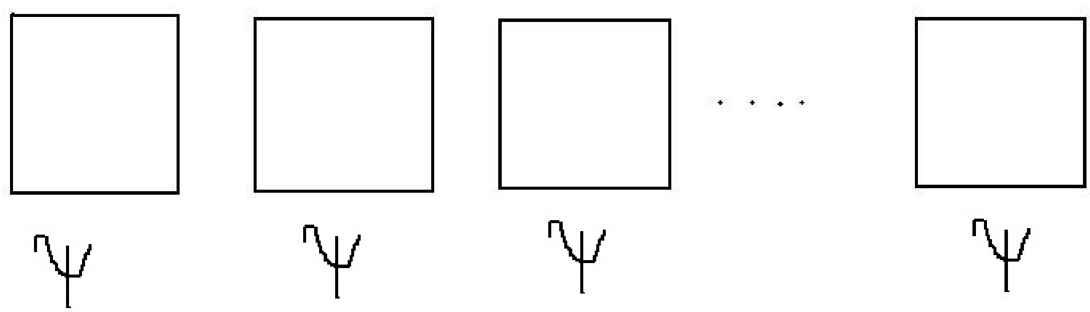
é dado por

$$\langle x\rangle_{\psi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^{*}\left(x\right)\, x\, \psi\left(x\right)\, dx\ .$$

Essa quantidade depende do estado em que a partícula se encontra e, por isso, colocamos o índice inferior no lado esquerdo da equação acima. Omitiremos esse índice daqui em diante mas isso deve estar subentendido.

A comparação com a experiência deve ser feita da seguinte forma.

Do lado experimental a informação sobre a distribuição de probabilidades é obtida através de sucessivas medidas e análise estatística dos resultados. O experimentalista prepara diversas cópias idênticas do sistema supostamente no mesmo estado Ψ com a finalidade de realizar medições de um certo observável (é claro que um só sistema pode ser utilizado preparando-o novamente no estado Ψ após a medição).



Se, por exemplo, são realizadas medidas de posição em cada cópia e um histograma construído com os resultados o perfil da distribuição de probabilidades é traçado. O valor médio da posição é então determinado experimentalmente, bem como o desvio padrão.

Dessa forma se confronta a teoria com a experiência nesse particular de medidas de posições e probabilidades.

Para uma função de x defini-se o valor médio

$$\langle f\,(x)\rangle_\psi = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*\,(x)\ f\,(x)\ \psi\,(x)\ dx$$

Vamos agora enfrentar a questão de como obter o valor esperado, ou valor médio, do momento da partícula partir de sua função de onda $\Psi\,(x,\ t)$. A questão é: como deve ser a operação com Ψ e que fornece o valor médio do momento?

$$\langle p \rangle_\Psi = ?$$

Da mesma forma que fizemos anteriormente vamos considerar que

$$\Psi\left(x,t\right) = \psi\left(x\right) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}.$$

Escreve-se

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*\left(x,t\right)\ \hat{p}_x\, \Psi\left(x,t\right)\ dx$$

com $\hat{p}_x$ sendo um *operador* atuando sobre $\Psi\left(x,t\right)$. Nesse ponto adiantamos que $\hat{p}_x$ atua somente nas variáveis de posição, e assim

$$\hat{p}_x\, \Psi\left(x,t\right) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\hat{p}_x\, \psi\left(x\right).$$

Com isso temos

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*\left(x\right)\ \hat{p}_x\, \psi\left(x\right)\ dx$$

O operador $\hat{p}_x$ pode ser determinado por meio dos desenvolvimentos formais da mecânica quântica. Apresentaremos uma maneira heurística de se descobrir o operador de momento $\hat{p}_x$.

Repare que podemos extrair o valor da energia multiplicando a equação de Schrödinger pela função complexa conjugada, ψ^*, de modo a ter

$$-\psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\, x^2} \psi + \psi^* V\,(x)\,\psi = \psi^* E\,\psi$$

e em seguida integrarmos sobre todo x. Com a função $\psi\,(x)$ normalizada (i. e. $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = 1$) e o nosso entendimento de valor médio temos

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} \left[-\psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\, x^2} \psi + \psi^* V\,(x)\,\psi \right] d\, x &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* E\,\psi\, d\, x \\
\frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left[-\hbar^2 \frac{d^2}{d\, x^2} \right] \psi d\, x + \langle V \rangle &= E
\end{aligned}$$

Isso nos conduz a seguinte identificação

$$\langle p_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left[-\hbar^2 \frac{d^2}{d\, x^2} \right] \psi d\, x$$

Portanto, a operação

$$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{d\,x^2}$$

sobre ψ, em conjunto com multiplicação por ψ^* e integração em x fornece o valor esperado do quadrado do momento, i. e.,

$$\langle p_x^2 \rangle \quad = \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{p}_x^2 \psi d\,x$$

Sendo

$$\hat{p}_x^2 = \hat{p}_x\,\hat{p}_x = -\hbar^2 \frac{d^2}{d\,x^2} = \left(\pm i\hbar \frac{d}{d\,x}\right)\left(\pm i\hbar \frac{d}{d\,x}\right)$$

a menos de um sinal temos o operador $\hat{p}_x$. Tal sinal fica definido observando que para a onda de uma partícula com momento p_x bem definido (nesse caso há uma total deslocalização da partícula em razão da onda se espalhar por todo espaço x)

$$\Psi\left(x, t\right) \sim e^{i(kx - wt)}$$

$$\begin{aligned} \hat{p}_x \Psi\left(x, t\right) \quad &= \quad -i\hbar \frac{d}{d\,x} \Psi\left(x, t\right) \\ &= \quad \hbar k\, \Psi\left(x, t\right) = p\, \Psi\left(x, t\right) \end{aligned}$$

Assim,

$$\hat{p}_x \equiv -i\hbar \frac{d}{d\,x}$$

Repare que

$$\psi_k(x) = e^{ikx}$$

é uma autofunção (ou autoestado) do momento

$$\hat{p}_x \psi_k(x) = -i\hbar \frac{d}{d\,x} \psi_k(x) = \hbar k\, \psi_k(x)$$

- Operadores

A multiplicação por x é também uma operação sobre a função de onda. Representando por $\hat{x}$ o operador de posição atuando sobre a autofunção $\psi(x)$ dá

$$\hat{x}\,\psi(x) = x\,\psi(x)$$

Esse é um tipo de operador multiplicativo.

A generalização para as situações envolvendo as três coordenadas é direta

$$\begin{aligned} \hat{y}\,\psi(x,y,z) &= y\,\psi(x,y,z) \\ \hat{z}\,\psi(x,y,z) &= z\,\psi(x,y,z) \end{aligned}$$

e para as demais componentes do momento

$$\begin{aligned}
\hat{p_y}\psi\left(x,y,z\right) &= -i\hbar\frac{d}{d\,y}\psi\left(x,y,z\right) \\
\hat{p_z}\psi\left(x,y,z\right) &= -i\hbar\frac{d}{d\,z}\psi\left(x,y,z\right)
\end{aligned}$$

Observe que a equação de Schrödinger para sistemas unidimensionais e independentes do tempo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{d\,x^2}\psi\left(x\right)+V\left(x\right)\psi\left(x\right)=E\,\psi\left(x\right)\ ,$$

escrita em termos dos operadores é

$$\left[\frac{1}{2m}\hat{p}_x^2+V\left(\hat{x}\right)\right]\psi\left(x\right)=E\,\psi\left(x\right)$$

Assim, definindo o operador hamiltoniano

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{p}_x^2+V\left(\hat{x}\right)$$

a equação de Schrödinger é escrita como

$$\hat{H}\,\psi\,(x) = E\,\psi\,(x)$$

A aplicação do operador hamiltoniano sobre a autofunção $\psi\,(x)$ resulta na multiplicação de $\psi\,(x)$ pela energia E. Como discutimos anteriormente, o que temos acima é uma equação de autovalores. O ponto de partida é a construção de um operador hamiltoniano, isto é, um potencial, que capture a essência do sistema em questão.

No caso em que o hamiltoniano depende do tempo

$$\hat{H}\,(t)\;\Psi\,(x,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi\,(x,t)$$

Outro operador importante é o de momento angular orbital $\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= \hat{y}\,\hat{p}_z - \hat{z}\,\hat{p}_y\\ \hat{L}_y &= \hat{z}\,\hat{p}_x - \hat{x}\,\hat{p}_z\\ \hat{L}_z &= \hat{x}\,\hat{p}_y - \hat{y}\,\hat{p}_x\end{aligned}$$

Observáveis extraídos a partir da função de onda e operadores lineares.

Na mecânica quântica os observáveis são representados por operadores lineares e hermitianos.

Um operador $\widehat{\mathcal{O}}$ é linear se tem a propriedade

$$\widehat{\mathcal{O}}\left(f+g\right)=\widehat{\mathcal{O}}f+\widehat{\mathcal{O}}g$$

Exemplo:

$\widehat{\mathcal{O}}_1=\frac{d}{dx}$ é um operador linear

$$\widehat{\mathcal{O}}_1\left(f+g\right)=\frac{d}{dx}\left(f+g\right)=\frac{d}{dx}f+\frac{d}{dx}g$$

$\widehat{\mathcal{O}}_2=\sqrt{}$ não é um operador linear, pois

$$\widehat{\mathcal{O}}_2\left(f+g\right)=\sqrt{f+g}\neq\sqrt{f}+\sqrt{g}$$

Um operador $\widehat{\mathcal{O}}$ é dito ser hermitiano se satisfaz

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi_a^*\left(x,t\right)\widehat{\mathcal{O}}\Psi_b\left(x,t\right)dx=\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\widehat{\mathcal{O}}\Psi_a\left(x,t\right)\right)^*\Psi_b\left(x,t\right)dx$$

Exemplo:

$\widehat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}$ é hermitiano, pois

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^* (x,t) \left[-i\hbar\frac{d}{dx}\right] \Psi_b (x,t)\, dx$$

$$= -i\hbar \left[\Psi_a^* (x,t)\, \Psi_b (x,t)\right] \backslash_{-\infty}^{+\infty}$$
$$+ \int_{-\infty}^{+\infty} \left[-i\hbar\frac{d}{dx}\Psi_a (x,t)\right]^* \Psi_b (x,t)\, dx$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[-i\hbar\frac{d}{dx}\Psi_a (x,t)\right]^* \Psi_b (x,t)\, dx$$

onde se usou o fato que para estados ligados $\Psi_a (\infty, t) = \Psi_b (-\infty, t) = 0$.
Outros exemplos de operadores hermitianos

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V$$

$$\widehat{L^2} = -\hbar^2 \left[\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

$$\widehat{L_3} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

Teorema:

Os autovalores de operadores hermitianos são reais, e as autofunções correspondentes a autovalores diferentes são ortogonais.
Mostração para o caso em que os autovalores não são degenerados.

Sejam ψ_a e ψ_b autofunções de um operador hermitiano $\widehat{\mathcal{O}}$

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{O}}\psi_a(x) &= a\,\psi_a(x) \\ \widehat{\mathcal{O}}\psi_b(x) &= b\,\psi_b(x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_b^*(x)\,\widehat{\mathcal{O}}\psi_a(x)\,dx &= a\int_{-\infty}^{\infty} \psi_b^*(x)\,\psi_a(x)\,dx \\ &\shortparallel \\ \int_{-\infty}^{\infty} \left(\widehat{\mathcal{O}}\psi_b(x)\right)^* \psi_a(x)\,dx &= b^*\int_{-\infty}^{\infty} \psi_b^*(x)\,\psi_a(x)\,dx \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\left(a - b^*\right)\int_{-\infty}^{\infty} \psi_b^*(x)\,\psi_a(x)\,dx = 0$$

Se $a = b$ segue que $a = a^*$, e os autovalores são reais. Se $a \neq b$, então

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_b^*(x)\,\psi_a(x)\,dx = 0$$

e as autofunções são ortogonais.

- Variância

Na estatística a quantidade utilizada para quantificar o quanto os valores medidos se distribuem em torno do valor médio é a variância, σ^2. Essa quantidade nos fornece uma medida da largura da distribuição de valores.

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned}$$

O desvio padrão é $\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$.

Da mesma forma

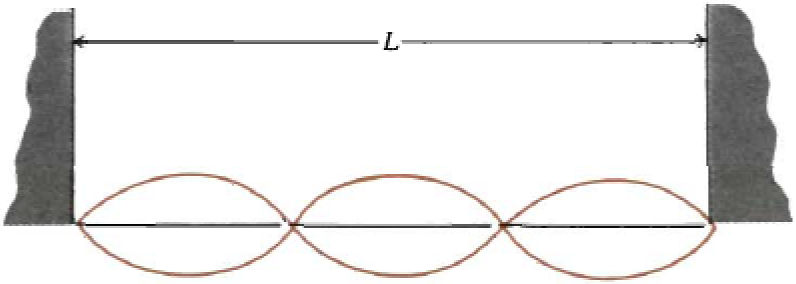
$$\sigma_{p_x}^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2$$

O princípio de incerteza é a expressão de uma correlação entre as larguras de distribuições. As incertezas Δx e Δp são definidas mais precisamente com σ_x e σ_p de modo que

$$\sigma_x^2 \sigma_{p_x}^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

Onde o sinal de igualdade é obtido para distribuições gaussianas.

- Como uma útil ilustração calculemos σ_x e σ_p para um estado ψ_n da partícula no poço de potencial infinito unidimensional que discutimos anteriormente. O poço se estende de $x = 0$ até $x = L$.



As autofunções, ou autoestados, de energia são

$$\psi_n\left(x\right) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \qquad n = 1,\; 2,\; \ldots$$

O estado fundamental, i. e., o de menor energia, corresponde ao número quântico $n = 1$.

$$\sigma^2_{x,n} \quad = \quad \langle x^2 \rangle_{\psi_n} - \langle x \rangle^2_{\psi_n}$$

onde (tente prever o resultado de $\langle x \rangle_{\psi_n}$)

$$\begin{aligned}
\langle x \rangle_{\psi_n} \quad &= \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*\left(x\right)\; x\, \psi_n\left(x\right) d\, x \\
&= \quad \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\; x\, \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) d\, x \\
&= \quad \frac{2}{L}\int_0^L x \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) d\, x \\
&= \quad \frac{L}{2}
\end{aligned}$$

e

$$
\begin{aligned}
\langle x^2 \rangle_{\psi_n} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x)\; x^2\, \psi_n(x)\, d\,x \\
&= \frac{2}{L}\int_0^L x^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) d\,x \\
&= \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2\,n^2\pi^2}\right) L^2
\end{aligned}
$$

Portanto,

$$
\sigma_{x,n}^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2}\right) L^2
$$

Avaliemos agora a variância no momento. Pela simetria particular desse sistema $\langle p \rangle_{\psi_1} = 0$. De fato,

$$
\begin{aligned}
\langle p \rangle_{\psi_n} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \left(-i\hbar\frac{d}{d\,x}\right) \psi_n(x)\, d\,x \\
&= \frac{2}{L}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\; \left(-i\hbar\frac{d}{d\,x}\right)\, \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) d\,x \\
&= \frac{-2i\hbar n\pi}{L^2}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\; \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) d\,x \\
&= 0
\end{aligned}
$$

Agora

$$
\begin{aligned}
\langle p^2 \rangle_{\psi_n} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{d\,x} \right)^2 \psi_n(x)\, d\,x \\
&= 2m \int_0^L \psi_n^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\,x^2} \right) \psi_n(x)\, d\,x \\
&= 2m\, E_n \int_0^L \psi_n^*(x)\ \psi_n(x)\, d\,x \\
& n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{L^2}
\end{aligned}
$$

onde usamos a equação

$$
-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\,x^2} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)
$$

Portanto,

$$
\begin{aligned}
\sigma_{p,n}^2 &= \langle p^2 \rangle_{\psi_n} \\
&= n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{L^2}
\end{aligned}
$$

O resultado final é

$$
\begin{aligned}
\sigma_{x,n}^2 \sigma_{p,n}^2 &= \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2n^2\pi^2} \right) L^2 \times n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{L^2} \\
&= \left(\frac{n^2\pi^2}{12} - \frac{1}{2} \right) \hbar^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}\,,
\end{aligned}
$$

em concordância com o princípio de incerteza. O estado de menor incerteza é o fundamental.

Adendo

- O fato do operador momento ser uma derivada

$$\hat{p} \quad \equiv \quad \frac{\hbar}{i}\frac{d}{d\,x}$$

dá a este também o papel de realizador de translações.

$$\begin{aligned} \psi(x+a) &= \psi(x) + a\frac{d}{dx}\psi(x) + \frac{a^2}{2!}\frac{d^2}{d\,x}\psi(x) + \cdots \\ &= \psi(x) + i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\psi(x) + \frac{1}{2!}\left[i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right]^2\psi(x) + \cdots \\ &= e^{i\frac{a\hat{p}}{\hbar}}\psi(x) \end{aligned}$$

Portanto, o operador

$$U_p(a) = e^{i\frac{a\hat{p}}{\hbar}} \equiv \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left[i\frac{a\hat{p}}{\hbar}\right]^n$$

realiza translações espaciais na direção x.

$$\psi(x+a) = U_p(a)\,\psi(x)$$

Nos mesmos moldes o operador construído a partir do operador Hamiltoniano $\widehat{H}$,

$$U_H(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$$

realiza translações temporais.

$$\Psi(x,t) = U_H(t)\,\Psi(x,0)$$

- Equação de Schrödinger no espaço dos momentos.
  Expressão de $\psi(x)$ por meio da superposição

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(k)\,e^{ikx}d\,k$$

Essa relação pode ser invertida conforme análise de Fourier

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)\,e^{-ikx}d\,x$$

$A(k)$ é a amplitude a onda e^{ikx}, com número de onda k, na expansão.

Pode-se mostrar a partir de

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(x)\right]A(k)\,e^{ikx}d\,k \quad = \quad E\int_{-\infty}^{+\infty} A(k)\,e^{ikx}d\,k$$

que a equação de Schrödinger no espaço dos momentos é

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} A\left(k'\right) + \int_{-\infty}^{+\infty} \widetilde{V}\left(k-k'\right) A\left(k\right) d\,k \quad = \quad E\,A\left(k'\right)$$

onde

$$\widetilde{V}\left(k-k'\right) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} V\left(x\right) e^{i\left(k-k'\right)x} d\,x$$