Capítulo 2

A formulação da mecânica quântica

2.1 Postulados

A mecânica quântica é fundamentada em dois postulados (segundo o formalismo construído por Ballentine [2]) que definem os aspectos mecânicos e probabilísticos da teoria:

Postulado 1 *(Aspecto mecânico) Para cada variável dinâmica* **R** *(conceito físico) existe um operador hermitiano R (objeto matemático) cujos autovalores representam os valores possíveis para a variável dinâmica.*

Postulado 2 *(Aspecto probabilístico) Para cada estado existe um operador de estado único ρ, que deve ser hermitiano, não-negativo e de traço unitário. O valor médio de uma variável dinâmica* **R***, representada pelo operador R, obtido em um conjunto (virtual) de eventos que podem resultar de um procedimento de preparação e medida do estado representado pelo operador ρ é dado por:*

$$\langle R \rangle = \mathrm{Tr}\left(\rho R\right).\tag{2.1}$$ [1]

É importante ter em mente que as expressões "valores possíveis para a variável" e "valor médio de uma variável" referem-se a resultados de medições, e não a realidades objetivas que precedem as medições. Retornaremos a este ponto na seção 2.5.

[1] Tem-se que $\langle R \rangle = \mathrm{Tr}\left(\rho R\right)/\mathrm{Tr}\left(\rho\right)$, mas aqui já consideramos o traço unitário $\mathrm{Tr}\left(\rho\right) = 1$.

2.2 Operadores de estado

O postulado 2 da M.Q. associa a cada estado físico um operador ρ, único, que atua no espaço de Hilbert $\mathcal{H}$ que representa o sistema, com as seguintes características:

$$\begin{aligned}
&\text{Normalização:} && \mathrm{Tr}\,(\rho) = 1, && (2.2)\\
&\text{Não-negatividade:} && \langle u\,|\rho|\,u\rangle \geq 0,\ \forall\,|u\rangle \in \mathcal{H}, && (2.3)\\
&\text{Hermiticidade:} && \rho = \rho^{\dagger}. && (2.4)
\end{aligned}$$

$\Longrightarrow$ *Resolva o exercício 2.1.*

Considere um operador de estado que possui a forma particular:

$$\rho = |\psi\rangle\,\langle\psi|\,, \quad \text{com} \quad \langle\psi\,|\psi\rangle = 1. \tag{2.5}$$

Neste caso, segundo o postulado 2 o valor esperado de um operador R hermitiano é:

$$\langle R\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho R) = \mathrm{Tr}\,(|\psi\rangle\,\langle\psi|\,R) = \langle\psi\,|\psi\rangle\,\langle\psi\,|R|\,\psi\rangle = \langle\psi\,|R|\,\psi\rangle\,. \tag{2.6}$$

$\Longrightarrow$ *Resolva os exercícios 2.2 e 2.3.*

2.3 Estados puros e estados não-puros

As condições de traço unitário, hermiticidade e não negatividade implicam, respectivamente, que os autovalores λ_n de ρ satisfazem

$$\sum_n \lambda_n = 1, \qquad \lambda_n = \lambda_n^*, \qquad \lambda_n \geq 0. \tag{2.7}$$

Note que duas dessas propriedades refletem os axiomas 1 e 2 da teoria da probabilidade (§1.4.2). A hermiticidade leva a representações para as quais vale o teorema espectral - no caso discreto $\rho = \sum_n \lambda_n\,|\phi_n\rangle\,\langle\phi_n|$ (com $\{|\phi_n\rangle\}$ uma base ortonormal de autovetores de ρ).

Se dois ou mais operadores de estado $\left\{\rho^{(i)}\right\}$ satisfazem às três condições para ρ, então o operador de estado $\rho = \sum_i a_i\rho^{(i)}$ também satisfaz, desde que $0 \leq a_i \leq 1$ e $\sum_i a_i = 1$. A essa construção damos o nome de **conjunto convexo**. Estados formados por um conjunto convexo podem ser **puros** ou **não puros**:

- **Estados puros:** São estados que podem ser escritos na forma

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi|\,, \tag{2.8}$$

que satisfaz automaticamente $\rho = \rho^2$. Usando a segunda condição da equação (2.7), temos que $\lambda_n = \lambda_n^2$, implicando que ou $\lambda_n = 0$ ou $\lambda_n = 1$. Como a condição $\sum_n \lambda_n = 1$ vale para um suposto conjunto convexo, concluímos que neste caso o estado possui apenas um λ_n não nulo. Consequentemente, se o operador de estado ρ tem $\mathrm{Tr}\left(\rho^2\right) = 1$, ele representa um estado puro, independente da base em que o operador estiver escrito, uma vez que o Tr independe da base. De fato, as condições de 2.7 implicam que $\mathrm{Tr}\left(\rho^2\right) \leq 1$, e se $\mathrm{Tr}\left(\rho^2\right) < 1$, ρ é um estado não-puro, como veremos a seguir. Se $\mathrm{Tr}\left(\rho^2\right) > 1$, ρ não representa um estado. Como veremos no capítulo 4, em muitos casos os estados puros podem ser representados também por funções, conhecidas como *funções de onda*.

- **Estados não-puros:** Sejam $\rho_u = |u\rangle\langle u|$ e $\rho_v = |v\rangle\langle v|$ dois estados puros. A partir deles podemos construir:

$$\rho_a = a\rho_u + (1-a)\,\rho_v = a\,|u\rangle\langle u| + (1-a)\,|v\rangle\langle v|\,. \tag{2.9}$$

Esta construção parece indicar que os estados puros são mais fundamentais, e que os estados não puros são misturas estatísticas destes. Mas deve-se tomar cuidado com esta concepção, pois a combinação convexa nunca é única. Pode-se definir outros estados ρ_x e ρ_y em função de ρ_u e ρ_v, e definir ρ_a como mistura daqueles. Ou seja, a princípio não há nada de mais fundamental em ρ_u e ρ_v.

Como exemplo, um laser monocromático de polarização definida e bem estabilizado em amplitude e fase prepara a luz em um estado muito próximo de ser puro, denominado *estado coerente*. Já a luz emitida por um corpo negro só pode ser representada por um estado não puro, conhecido como *estado térmico*.

$\Longrightarrow$ *Resolva os exercícios 2.4 a 2.7.*

2.4 Distribuição de probabilidades

O postulado 2 nos permite escrever a probabilidade de se medir um certo valor r para a variável dinâmica representada pelo operador R em um sistema preparado no estado representado pelo operador ρ. De acordo com o postulado

1, os possíveis resultados da medição de R só podem ser os seus autovalores r_n. Assim, a probabilidade de se medir um particular autovalor r_m é dada pelo valor esperado do projetor $|r_m\rangle\langle r_m|$:

$$\begin{aligned}\text{Prob}\,(R = r_m|\rho) &= \text{Tr}(\rho\,|r_m\rangle\langle r_m|) = \sum_n \langle r_n|\,\rho\,|r_m\rangle\langle r_m|\,r_n\rangle \\ &= \langle r_m|\,\rho\,|r_m\rangle\,. \end{aligned} \tag{2.10}$$

Caso o nível m seja degenerado, deve-se somar os valores de $\langle r_m|\,\rho\,|r_m\rangle$ para todos $|r_m\rangle$ de autovalor r_m. Se o estado for puro $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$,

$$\text{Prob}\,(R = r_m|\rho) = |\langle\psi|\,r_m\rangle|^2\,, \tag{2.11}$$

Caso contínuo: Se o observável R tiver espectro contínuo, temos que calcular a probabilidade de se medir o valor de r no intervalo $\Delta = [r_m - \delta r, r_m + \delta r]$, onde δr é a resolução do aparelho de medida. Usando a equação (1.68), podemos definir o projetor sobre o intervalo Δ como

$$P_\Delta = E(r_m + \delta r) - E(r_m - \delta r) = \int_\Delta |r\rangle\langle r|\,dr. \tag{2.12}$$

Assim, podemos calcular

$$\begin{aligned}\text{Prob}(r \in \Delta|\rho) &= \text{Tr}(\rho P_\Delta) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle r'|\,\rho P_\Delta\,|r'\rangle\,dr' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_\Delta \langle r'|\,\rho\,|r\rangle\langle r|\,r'\rangle\,dr\right] dr' \\ &= \int_\Delta \langle r|\,\rho\,|r\rangle\,dr. \end{aligned} \tag{2.13}$$

No cálculo acima, usamos o fato de que a normalização dos autovetores no caso de espectro contínuo é dada por $\langle r|\,r'\rangle = \delta(r - r')$, onde $\delta(r)$ é a função delta de Dirac. Desta forma, podemos interpretar $g(r) = \langle r|\,\rho\,|r\rangle$ como a densidade de probabilidade associada à variável dinâmica R pelo estado ρ. Se o estado for puro, $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ e $g(r) = |\langle r|\,\psi\rangle|^2$.

2.5 Algumas questões de interpretação

O significado físico atribuído ao termo *estado* varia de autor para autor. Embora todos os autores sérios o utilizem corretamente do ponto de vista matemático, há divergências de opinião sobre o que o estado representa de fato. Alguns sustentam que o estado pode representar sistemas individuais, como por exemplo, o spin de uma única partícula. Esta interpretação atribui uma certa realidade ao estado e traz consigo dificuldades conceituais relacionadas ao processo de medição, como veremos a seguir. É importante ter em mente que o fato de se atribuir realidade física ao estado, seja por meio de uma função de onda ou por uma mistura estatística de funções de onda, não significa atribuir realidade física a todas as suas variáveis dinâmicas simultaneamente. O caráter probabilístico da M.Q. surgiria então como consequência do *princípio de incerteza*, segundo o qual existem variáveis dinâmicas que são incompatíveis, isto é, não podem coexistir como realidades objetivas. Devido a este fato, o processo de medição, cujo resultado fornece um valor bem determinado para uma variável dinâmica, produz um *colapso* do estado, de modo que os possíveis valores das outras variáveis que são incompatíveis com a que foi medida sejam completamente indeterminados. Em princípio, o colapso do estado visto como um processo físico não traz dificuldades conceituais quando estamos tratando de sistemas simples de uma única partícula. Mas a M.Q. prevê situações em que certos sistemas de duas ou mais partículas separadas espacialmente e submetidas a medições independentes produzem resultados que requerem que o colapso do estado seja um processo com velocidades fortemente superluminais, além de outras dificuldades [12].

Outros autores já afirmam que o estado representa um *ensemble* infinito (portanto hipotético) de sistemas identicamente preparados e que não faz sentido atribuir realidade física ao estado de um único sistema. Nesse contexto, o estado é um objeto matemático que nos permite obter toda a informação estatística possível sobre um determinado ensemble de sistemas identicamente preparados. Em outras palavras, as predições da M.Q. são relacionadas diretamente às probabilidades dos resultados possíveis de experimentos realizados um certo ensemble de sistemas. Um exemplo mundano: jogar uma moeda pode ser um destes procedimentos de preparação de um sistema. Posso fazer isto uma infinidade de vezes e determinar a probabilidade de se encontrar cara ou coroa. Mas não posso dizer se um lançamento em particular resultará em cara ou coroa. Na mecânica clássica, pode-se sonhar em ter a informação sobre a posição e o momento de todas as estruturas do universo (moeda, moléculas de ar, solo...) e com isso ser capaz de prever o resultado de um lançamento. Por trás dessa hipótese está o conceito de realidade objetiva do microestado do sistema, isto é, todas as variáveis dinâmicas possuem valores bem determinados. O caráter estatístico surge da impossibilidade prática de se ter em conta todas essas variáveis e suas condições iniciais. A mecânica quântica veio mostrar que o programa da mecânica estatística não se aplica nem mesmo a sistemas isolados de duas partículas.

Aqui, adotamos esta segunda posição e identificamos o *estado* de um sistema com o *procedimento de preparação* ao qual foi submetido. Nas palavras de Einstein (1949):

"As tentativas de conceituar as discussões teóricas da M.Q. como descrição completa de sistemas individuais levam a interpretações teóricas não naturais, totalmente desnecessárias se você aceita a interpretação de que as discussões se referem a um conjunto de dados."

Assim sendo, adotaremos a visão de que os dois postulados da M.Q. definem o que é um estado e o que se pode saber sobre ele, de um ponto de vista puramente operacional. Discussões detalhadas e muito interessantes sobre diversas interpretações da M.Q. podem ser encontradas nas referências [13, 14, 15, 16, 17]

2.6 Exercícios

Exercício 2.1 *Mostre que a matriz* $M = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ *não serve como um operador de estado. Justifique.*

Exercício 2.2 *Escreva a Eq.2.6 na forma matricial.*

Exercício 2.3 *Mostre que* $\mathrm{Tr}\left(|u\rangle\langle v|\right) = \langle v|u\rangle$.

Exercício 2.4 *Dados os operadores de estado a seguir:*

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 1/4 & 3/4 \\ 3/4 & 3/4 \end{pmatrix}, \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} 9/25 & 12/25 \\ 12/25 & 16/25 \end{pmatrix},$$

quais deles podem representar um estado? Justifique sua resposta.

Exercício 2.5 *O operador* $\rho_3 = \frac{1}{3}|u\rangle\langle u| + \frac{2}{3}|v\rangle\langle v| + \frac{\sqrt{2}}{3}|u\rangle\langle v| + \frac{\sqrt{2}}{3}|v\rangle\langle u|$ *admite qual representação matricial? Esse operador pode representar um estado? Por quê?*

Exercício 2.6 *Dados os operadores de estado a seguir, qual(is) dele(s) representa(m) estado(s) não-puro(s)?*

$$\rho_4 = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/4 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 1/4 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \rho_5 = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/4 \\ 0 & 1/4 & 0 \\ 1/4 & 0 & 1/4 \end{pmatrix}.$$

Exercício 2.7 *Considere o estado puro dado por* $|\Psi\rangle = \alpha\,|0\rangle + \beta\,|1\rangle$, *com*

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

e o estado não puro dado por

$$\rho_{np} = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & 0 \\ 0 & |\beta|^2 \end{pmatrix}.$$

Construa o operador de estado $\rho_p = |\Psi\rangle\langle\Psi|$, *e calcule, para* ρ_p *e* ρ_{np} *os valores esperados* $\langle S_z\rangle$ *e* $\langle S_x\rangle$, *sendo os operadores dados por:*

$$S_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Com base nos resultados, proponha uma representação para o estado de polarização de um laser monocromático de polarização definida em 45° em relação aos eixos vertical (V) e horizontal (H), e uma representação para o estado de polarização de uma luz térmica não polarizada. Dica: Construa a representação na base $|V\rangle = |0\rangle$ *e* $|H\rangle = |1\rangle$.

Exercício 2.8 *Resolva os exercícios ainda não resolvidos do livro do Ballentine [2].*