Estados quânticos, operadores e observáveis físicas

Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Estados de polarização da luz segundo a física clássica

Para estudar as regras básicas da mecânica quântica, é interessante lidar com sistemas simples e a mecânica quântica dos estados de polarização da luz. Classicamente temos que a onda plana monocromática mais geral o possível que se propaga na direção $\hat{\boldsymbol{z}}$ é dada por:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_x = a\mathrm{e}^{i\delta_x} \cdot \mathrm{e}^{i(kz-\omega t)} \\ \mathcal{E}_y = b\mathrm{e}^{i\delta_y} \cdot \mathrm{e}^{i(kz-\omega t)} \end{cases} \tag{1}$$

onde a e b são as amplitudes reais das duas componentes transversais $\mathcal{E}_x$ e $\mathcal{E}_y$ e δ_x e δ_y são as constante de fase. Por escolha adequada de z ou t, podemos fazer $\delta_x = 0$ e, tomando $\Phi = kz - \omega t$:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_x = a\cos\Phi \\ \mathcal{E}_y = b\cos(\Phi + \delta) \end{cases} \tag{2}$$

onde $\delta = \delta_x - \delta_y$. Perceba que $\mathcal{E}_x$ e $\mathcal{E}_y$ são componentes de um vetor $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ que se propaga em z. Vamos demonstrar agora que o estado de polarização da radiação, nesse contexto, depende da razão b/a e da defasagem δ. Considere um plano fixo $z = 0$. Nesse $\Phi(z = 0) = -\omega t$, $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ descreve uma curva dada pelas equações paramétricas 2 que necessariamente está inscrita em um retângulo de lados $2a$ e $2b$, uma vez que $|\mathcal{E}_x| \leq a$ e $|\mathcal{E}_y| \leq b$. Eliminando Φ das equações 2:

$$\frac{\mathcal{E}_y}{b} = \cos(\Phi + \delta) = \cos\Phi\cos\delta - \sin\Phi\sin\delta \tag{3}$$

$$\frac{\mathcal{E}_x}{a} = \cos\Phi \implies \sin\Phi = \pm\sqrt{1 - \left(\frac{\mathcal{E}_x}{a}\right)^2} \tag{4}$$

Combinando as equações 3 e 4, temos que:

$$\begin{aligned} &\frac{\mathcal{E}_y}{b} - \frac{\mathcal{E}_x}{a}\cos\delta = \pm\sqrt{1 - \left(\frac{\mathcal{E}_x}{a}\right)^2}\sin\delta \implies \\ &\left(\frac{\mathcal{E}_y}{b}\right)^2 - 2\left(\frac{\mathcal{E}_y}{b}\right)\left(\frac{\mathcal{E}_x}{a}\right)\cos\delta + \left(\frac{\mathcal{E}_x}{a}\right)^2\cos^2\delta = \sin^2\delta\left[1 - \left(\frac{\mathcal{E}_x}{a}\right)^2\right] \end{aligned}$$

Lembrando da identidade $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$, ao expandir o lado direito e reorganizar a equação temos que:

$$\left(\frac{\mathcal{E}_y}{b}\right)^2 - 2\left(\frac{\mathcal{E}_y}{b}\right)\left(\frac{\mathcal{E}_x}{a}\right)\cos\delta + \left(\frac{\mathcal{E}_x}{a}\right)^2 = \sin^2\delta. \tag{5}$$

Observe que a equação 5 define uma curva cônica que, por estar inscrita em um retângulo, deve ser uma elipse ou uma das suas formas degeneradas. A forma da elipse depende de δ, a defasagem. A luz chamada de linearmente polarizada tem defasagem:

$$\delta = n\pi \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \tag{6}$$

Substituindo na equação 5, temos:

$$\left(\frac{\mathcal{E}_y}{b}\right)^2 + 2(-1)^{n+1}\left(\frac{\mathcal{E}_y}{b}\right)\left(\frac{\mathcal{E}_x}{a}\right) + \left(\frac{\mathcal{E}_x}{a}\right)^2 = 0,$$

o que cria uma possibilidade para n par e outra para n ímpar:

$$\begin{cases} \frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_x} = \frac{b}{a} & (\delta = 0, \pm 2\pi, \dots) \\ \frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}_x} = -\frac{b}{a} & (\delta = \pm\pi, \pm 3\pi, \dots). \end{cases} \tag{7}$$

Desenhar essas curvas no plano cartesiano nos leva a retas (figura 1)

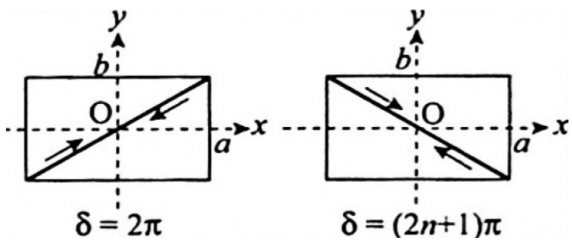

Figura 1: Polarização linear.

No caso da luz circularmente polarizada, duas condições devem ser satisfeitas:

$$\begin{aligned} &a = b \\ &\delta = n\pi + \frac{\pi}{2} \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2), \end{aligned} \tag{8}$$

isto é, os componentes do campo elétrico não estão em fase e a amplitude inicial do campo elétrico total é descrita por:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_{0x} = a \\ \mathcal{E}_{0y} = a\mathrm{e}^{i\frac{\pi}{2}} = ia \end{cases} \tag{9}$$

Assim, o campo elétrico $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ é descrito por:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_x = a\mathrm{e}^{i\Phi} \\ \mathcal{E}_y = a\mathrm{e}^{i(\Phi + n\pi + \pi/2)} = ia\mathrm{e}^{in\pi}\mathrm{e}^{i\Phi} = (-1)^n ia\mathrm{e}^{i\Phi}, \end{cases} \tag{10}$$

lembrando que $\mathrm{e}^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$. Como o vetor de campo elétrico se propagando na direção z é dado por $\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_x\hat{\boldsymbol{x}} + \mathcal{E}_y\hat{\boldsymbol{y}}$:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = a\mathrm{e}^{i\Phi}(\hat{\boldsymbol{x}} \pm i\hat{\boldsymbol{y}}) \qquad \begin{cases} + \implies n \text{ par} \\ - \implies n \text{ ímpar} \end{cases} \tag{11}$$

onde $\Phi = kz - \omega t$. Podemos definir, então dois vetores unitários que definem o sentido do giro da polarização circular:

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\boldsymbol{x}} + i\hat{\boldsymbol{y}}) \\ \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\boldsymbol{x}} - i\hat{\boldsymbol{y}}) \end{aligned} \tag{12}$$

Em que $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_+$ define a luz circularmente polarizada esquerda e $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_-$ a luz circularmente polarizada direita (figura 2). Quando $b/a \neq 1$, temos luz elipticamente polarizada, que não entraremos em detalhes neste curso.

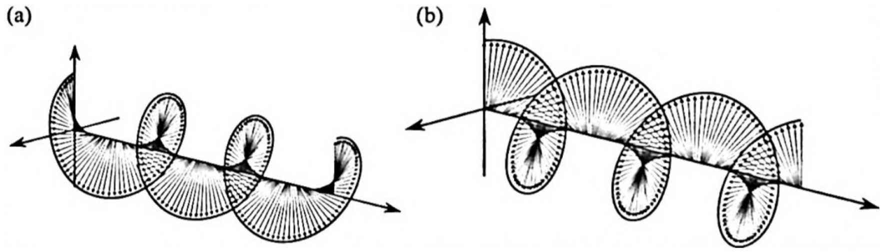

Figura 2: Polarização circular (a) esquerda e (b) direita.

2 Estados de polarização segundo a mecânica quântica

Conforme vimos na seção anterior, o estado de polarização da luz é definido pela razão b/a e pela defasagem δ. Considere o caso da polarização linear. Um filtro de polarização linear é um material que somente permite a passagem de luz de polarização linear numa dada direção. Podemos esse tipo de filtro como polarizador – para permitir somente a passagem de luz linearmente polarizada – e como analisador – para detectar a polarização. Assim, se o eixo do analisador forma um ângulo φ com a direção de referência x (figura 3), o aparelho formado pelos dois filtros somente deixará passar uma fração I/I_0 da intensidade da luz proveniente do polarizador. Segundo as leis da ótica, essa razão é quantificada pela lei de Malus:

$$\frac{I}{I_0} = \cos^2(\theta - \phi), \tag{13}$$

onde θ é o ângulo entre o eixo do polarizador e a direção de referência. Toda a intensidade será

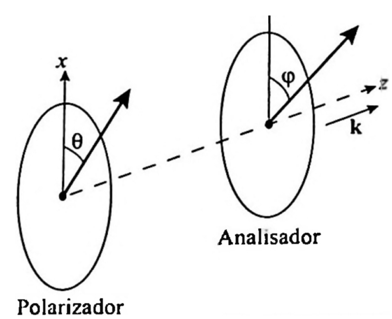

Figura 3: Combinação entre polarizador e analisador.

transmitida se os eixos estiverem alinhados, i. e., $\theta = \varphi$, e será toda bloqueada se estiverem cruzados, i. e., $\theta - \varphi = \pm\pi/2$. Sabemos, entretanto, que a luz é composta por fótons e evidências experimentais dizem que num feixe de luz linearmente polarizada, cada fóton tem a mesma polarização linear. Além disso, a intensidade de um feixe de luz é proporcional ao número de fótons, logo a equação 13 deve representar a fração do número total de fótons transmitidos pelo analisador. Como não se pode transmitir frações de fótons, a lei de Malus (equação 13) representa a probabilidade que um fóton linearmente polarizado na direção θ atravesse um analisador alinhado na direção φ.

Para continuar o nosso exercício interpretativo, dizemos que o estado quântico de polarização de um fóton fica bem definido quando sabemos que ele é linearmente polarizado numa dada direção. O polarizador, no experimento mental descrito **prepara** fótons no estado de polarização linear θ e que, após atravessar o analisador, um fóton estará no estado de polarização linear φ. Assim, temos a seguinte conclusão alinhada à lei de Malus: a probabilidade de que um fóton preparado no estado de polarização linear θ passe por um analisador que seleciona fótons de polarização φ é

$$P(\theta, \varphi) = \cos^2(\theta - \varphi). \tag{14}$$

Note que pela equação 14 não há certeza sobre o que acontece com um fóton exceto quando $P = 1$ ou $P = 0$. A amplitude de probabilidade, nesse caso é a função:

$$\cos(\theta - \varphi) = \cos\theta\cos\varphi + \sin\theta\sin\varphi = \begin{pmatrix}\cos\varphi & \sin\varphi\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\cos\theta \\ \sin\theta\end{pmatrix} \tag{15}$$

Observe que a amplitude de probabilidade representada como um produto evidencia o papel do fóton incidente e do fóton transmitido. Um estado de polarização linear é representado por:

$$|\theta\rangle = \begin{pmatrix}\cos\theta \\ \sin\theta\end{pmatrix} \tag{16}$$

em que, como vimos em aulas anteriores $\langle\theta|\theta\rangle = \cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$, o que satisfaz a **condição de normalização**. Vetores coluna são representados por kets; vetores linhas são representados por bras:

$$\langle\varphi| = \begin{pmatrix}\cos\varphi & \sin\varphi\end{pmatrix}. \tag{17}$$

A equação 14 é mais propriamente escrita como:

$$P(\theta, \varphi) = |\langle\varphi|\theta\rangle|^2 \tag{18}$$

Conforme vimos nas aulas anteriores, os estados quânticos são definidos pela equação de Schrödinger, que não exclui a possibilidade de termos componentes complexos. Assim, definimos o bra $\langle c|$ associado a um ket $|c\rangle$ como:

$$|c\rangle = \begin{pmatrix}c_1 \\ c_2\end{pmatrix} \iff \langle c| = \begin{pmatrix}c_1^* & c_2^*\end{pmatrix}, \tag{19}$$

onde o asterisco indica o complexo conjugado. O estado quântico de polarização de um fóton de luz monocromática numa dada direção é representado por um vetor de estado normalizado:

$$|c\rangle = \begin{pmatrix}c_1 \\ c_2\end{pmatrix} \implies \langle c|c\rangle = 1 \tag{20}$$

Chamamos de **observação binária** o experimento com somente dois resultados possíveis (fóton é transmitido ou não) e que somente existe um estado para qual o resultado é "sim" (o fóton transmitido pelo analisador tem estado $|\varphi\rangle$. Sabendo disso, podemos dizer que se um fóton é preparado num estado de polarização $|a\rangle$, a probabilidade de que seja observado com polarização $|b\rangle$ numa observação binária é:

$$P(b, a) = |\langle b|a\rangle|^2 \tag{21}$$

Considere o caso da luz circularmente polarizada. A intensidade de um feixe de luz circularmente polarizado, ao passar por um analisador de direção φ sempre se reduz à metade para qualquer φ, ou seja, a probabilidade de transmissão de um fóton circularmente polarizado é sempre $1/2$. Assim:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} &= |\langle\varphi|c\rangle|^2 = |c_1\cos\varphi + c_2\sin\varphi|^2 \\ &= |c_1|^2\cos^2\varphi + (c_1^*c_2 + c_2^*c_1)\cos\varphi\sin\varphi + |c_2|^2\sin^2\varphi \\ &= P(\varphi, c) \quad \forall\varphi\end{aligned} \tag{22}$$

Se arbitrariamente escolhermos $\varphi = 0$ e $\varphi = \pi/2$, temos que:

$$|c_1|^2 = |c_2|^2 = \frac{1}{2} \qquad \begin{cases} c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{e}^{i\alpha} \\ c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{e}^{i\beta} \end{cases} \tag{23}$$

onde α e β são fases arbitrárias.

$$\begin{aligned} c_1^* c_2 + c_2^* c_1 &= \frac{1}{2}\left[\mathrm{e}^{-i\alpha}\mathrm{e}^{i\beta} + \mathrm{e}^{-i\beta}\mathrm{e}^{i\alpha}\right] \\ &= \frac{1}{2}\left[\mathrm{e}^{i(\beta-\alpha)} + \mathrm{e}^{i(\alpha-\beta)}\right] \\ &= \frac{1}{2}\left[\mathrm{e}^{i(\alpha-\beta)} + \mathrm{e}^{-i(\alpha-\beta)}\right] \\ &= \cos(\alpha - \beta) \end{aligned} \tag{24}$$

Sabemos da condição de normalização que:

$$\langle c|c\rangle = \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 \tag{25}$$

então, tomando $\varphi = \pi/4$ (45°) por conveniência, temos que a equação 22 diz que:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}|c_1|^2 + \frac{1}{2}(c_1^* c_2 + c_2^* c_1) + \frac{1}{2}|c_2|^2 = \frac{1}{2} \\ &|c_1|^2 + |c_2|^2 + (c_1^* c_2 + c_2^* c_1) = 1 \end{aligned} \tag{26}$$

Comparando a equação 26 com as equações 24 e 25, temos que:

$$\begin{aligned} c_1^* c_2 + c_2^* c_1 &= \frac{1}{2}\left[\mathrm{e}^{i(\alpha-\beta)} + \mathrm{e}^{-i(\alpha-\beta)}\right] \\ &= \cos(\alpha - \beta) = 0. \end{aligned} \tag{27}$$

A função cosseno somente será zero se $\beta = \alpha \pm \pi/2$. Assim, podemos definir $|c\rangle$ como:

$$|c\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{i\alpha} \\ \mathrm{e}^{i\beta} \end{pmatrix}. \tag{28}$$

Como os fatores de fase são arbitrários, tomamos $\alpha = 0$ e encontramos dois estados de polarização independentes:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \\ |-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{29}$$

Os estados da equação 29 correspondem a polarização circular esquerda e a polarização circular direita, respectivamente.

3 Observáveis em mecânica quântica

Chamamos de **observáveis** em física quântica quantidades que podem ser medidas. Essas medições podem ser binárias ou não; de fato, na grande maioria dos problemas que nós trabalharemos mais a frente no curso, as observáveis correspondem a grandezas físicas de interesse como energia, momentum, momento angular etc. Primeiramente, considere uma grandeza A que somente pode ter um número finito de valores $a_1, a_2, \ldots, a_n$. Suponha também, a princípio, que existe um único estado quântico $|e_j\rangle$ para o qual a observável toma o valor a_j. Considere a seguinte observação binária: o valor de A no estado $|e_j\rangle$ é dado por a_k? Note que, por ser uma observação binária, somente há duas respostas possíveis: "sim", se $j = k$, e "não", se $j \neq k$. Pela condição dada pela equação 21, se um fóton foi preparado num estado $|e_j\rangle$, a probabilidade de que a medida A gere um resultado a_k (ou seja, que o fóton seja observado no estado $|e_k\rangle$) é:

$$\langle e_k|e_j\rangle^2 = \delta_{jk}, \tag{30}$$

onde δ_{jk} é o delta de Kronecker:

$$\delta_{jk} = \begin{cases} 1, & j = k \\ 0, & j \neq k \end{cases} \tag{31}$$

Escolhendo adequadamente as fases dos vetores de estado, temos que:

$$\langle e_k|e_j\rangle = \delta_{jk}, \tag{32}$$

o que significa que o conjunto de estados $|e_1\rangle, |e_2\rangle, \ldots, |e_n\rangle$ formam um conjunto ortonormal de n vetores de estado. Da álgebra linear, se sabe que num espaço vetorial de dimensão n não pode haver mais do que n vetores ortonormais. No caso dos estados de polarização do fóton, em que $n = 2$, nenhuma grandeza observável (que dependa somente da polarização) pode tomar mais do que dois valores diferentes: a dimensão do espaço vetorial representa o número máximo de valores que uma grandeza observável pode tomar.

Exemplo: Mostre que $|+\rangle$ e $|-\rangle$ são ortogonais.

Na álgebra linear, ortogonalidade é definida quando o produto escalar é igual a zero. Assim, de acordo com a equação 29:

$$\begin{aligned} \langle +|-\rangle &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -i \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \\ &= 1 - 1 = 0, \end{aligned}$$

portanto os estados $|+\rangle$ e $|-\rangle$ são ortogonais.

3.1 Valores esperados

Em geral, em um estado de polarização $|u\rangle$ qualquer do fóton, a grandeza A não tomará um valor definido. Um estado arbitrário definido no espaço vetorial pode ser definido como uma **combinação**

linear dos vetores ortonormais que compõem a base desse espaço vetorial, assim o estado $|u\rangle$ pode ser descrito como:

$$|u\rangle = c_1|e_1\rangle + c_2|e_2\rangle \tag{33}$$

Nesse caso, A tomará um de seus dois valores possíveis a_1 ou a_2 a depender da probabilidade definida pela equação 21:

$$\begin{aligned} p_1 &= |\langle e_1|u\rangle|^2 \\ p_2 &= |\langle e_2|u\rangle|^2 \end{aligned} \tag{34}$$

Assim, podemos definir o valor médio (ou valor esperado) de A no estado arbitrário $|u\rangle$ como:

$$\langle A\rangle = p_1a_1 + p_2a_2 = a_1|\langle e_1|u\rangle|^2 + a_2|\langle e_2|u\rangle|^2 = \sum_{j=1}^{2} a_j|\langle e_j|u\rangle|^2 \tag{35}$$

Pelas propriedades dos números complexos (e pela regra do produto escalar):

$$\langle A\rangle = \sum_{j=1}^{2} a_j\langle u|e_j\rangle\langle e_j|u\rangle \tag{36}$$

Usando a propriedade da probabilidade, se quiser saber a probabilidade de medir uma propriedade de $|e_1\rangle$ ao se analisar $|u\rangle$:

$$\langle e_1|u\rangle = \langle e_1|c_1|e_1\rangle + \langle e_1|c_2|e_2\rangle = c_1\langle e_1|e_1\rangle + c_2\langle e_1|e_2\rangle. \tag{37}$$

Pela propriedade da ortonormalidade dos estados que compõem a base do espaço vetorial:

$$c_j = \langle e_j|u\rangle \implies P(|e_j\rangle, |u\rangle) = |c_j|^2 \tag{38}$$

Conforme definimos em aulas passadas, o produto externo é definido por $|a\rangle\langle b|$ e sua atuação em um ket $|u\rangle$ qualquer gera:

$$(|a\rangle\langle b|)|u\rangle = |a\rangle\langle b|u\rangle.$$

Como o produto interno $\langle b|u\rangle$ é um número,

$$(|a\rangle\langle b|)|u\rangle = \langle b|u\rangle|a\rangle. \tag{39}$$

Observe que o efeito do produto externo $|a\rangle\langle b|$ é equivalente ao efeito do produto de uma matriz em um vetor. Isso é facilmente compreensível se imaginarmos $|a\rangle$ e $|b\rangle$ como kets arbitrários de duas dimensões:

$$|a\rangle\langle b| = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1^* & b_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1b_1^* & a_1b_2^* \\ a_2b_1^* & a_2b_2^* \end{pmatrix} \tag{40}$$

Nessa mesma lógica, podemos reescrever a equação 36 como:

$$\langle A\rangle = \langle u|\hat{A}|u\rangle, \tag{41}$$

em que:

$$\hat{A} = \sum_{j=1}^{2} a_j|e_j\rangle\langle e_j|. \tag{42}$$

$\hat{A}$ é um **operador** linear e grande parte das grandezas físicas de interesse são operadores lineares. O produto externo $|e_j\rangle\langle e_j|$ é conhecido como operador de projeção, $\hat{\Pi}$ e a sua atuação em um estado $|u\rangle$ qualquer gera a projeção de $|u\rangle$ sobre o vetor de base $|e_j\rangle$:

$$\hat{\Pi}_j|u\rangle = |e_j\rangle\langle e_j|u\rangle = \langle e_j|u\rangle|e_j\rangle, \tag{43}$$

em que $\langle e_j|u\rangle$ é o produto escalar entre os dois vetores de estado. O resultado dessa operação é um vetor de estado paralelo (ou "na mesma linha") a $|e_j\rangle$ (figura 4). Uma propriedade importante do

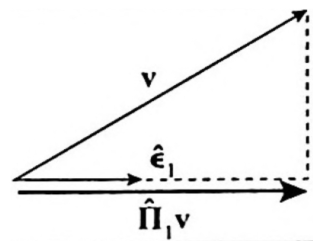

Figura 4: Projeção de um vetor sobre um dos componentes da base do espaço vetorial.

operador de projeção é a chamada relação de plenitude (ou "completeza" (sic)):

$$\sum_j \hat{\Pi}_j = \sum_j |e_j\rangle\langle e_j| = \hat{I}, \tag{44}$$

onde $\hat{I}$ é o operador identidade. A equação ao ser aplicada em um estado $|u\rangle$ qualquer significa que, se somássemos todas as projeções de um estado $|u\rangle$ sobre os vetores de estado que compõem a base de um espaço vetorial, obteríamos $|u\rangle$:

$$|u\rangle = \sum_j \hat{\Pi}_j|u\rangle = \sum_j |e_j\rangle\langle e_j|u\rangle = \sum_j c_j|e_j\rangle = \hat{I}|u\rangle = |u\rangle.$$

Note que qualquer estado pode ser descrito como uma combinação linear dos estados que definem a base do espaço vetorial.

Exemplo: O momentum angular do fóton ao longo da sua direção de propagação (J_z) é quantizado, assumindo valores:

$$\begin{cases} \hat{J}_z|+\rangle = +\hbar|+\rangle \iff \text{polarização circular esquerda} \\ \hat{J}_z|-\rangle = -\hbar|-\rangle \iff \text{polarização circular direita} \end{cases}$$

As equações acima significam que $\pm\hbar$ são os autovalores dos autovetores $|\pm\rangle$. Podemos construir o operador $\hat{J}_z$ usando as regras que discutimos em aulas passadas:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z &= \sum_j J_{z,j}\Pi_j = \hbar|+\rangle\langle+| - \hbar|-\rangle\langle-| \\ &= \hbar \cdot \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & -i\end{pmatrix} - \hbar \cdot \frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\ -i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & i\end{pmatrix} \\ &= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & -i\\ i & 1\end{pmatrix} - \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & i\\ -i & 1\end{pmatrix} \end{aligned}$$

Portanto, o operador de momentum angular do fóton na direção de sua propagação é:

$$\hat{J}_z = \hbar\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}$$

4 Matrizes e problema de autovalores

Considere um operador linear $\hat{A}$. Podemos escrevê-lo como:

$$\hat{A} = \sum_{j=1}^{2} |e_j\rangle a_j \langle e_j| = \sum_{j=1}^{2} |e_j\rangle\langle e_j|\hat{A}\sum_{j=1}^{2} |e_j\rangle\langle e_j| = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} |e_i\rangle A_{ij}\langle e_j|, \tag{45}$$

onde

$$A_{ij} = \langle e_i|\hat{A}|e_j\rangle \tag{46}$$

é chamado elemento de matriz do operador $\hat{A}$ entre os estados $|e_i\rangle$ e $|e_j\rangle$. Os elementos diagonais correspondem ao valor esperado do operador $\hat{A}$ para tal nível $i = j$. Se na mecânica quântica os estados são representados por vetores, observáveis são representados por operadores (matrizes). No caso de um espaço vetorial $n = 2$, como os estados de polarização da luz:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} \langle e_1|\hat{A}|e_1\rangle & \langle e_1|\hat{A}|e_2\rangle \\ \langle e_2|\hat{A}|e_1\rangle & \langle e_2|\hat{A}|e_2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \tag{47}$$

Definimos a **matriz conjugada** hermiteana de $\hat{A}$ como:

$$||A^*_{ji}|| = \begin{pmatrix} A^*_{11} & A^*_{21} \\ A^*_{12} & A^*_{22} \end{pmatrix} \tag{48}$$

O operador linear correspondente a essa matriz é $\hat{A}^\dagger$ e, por definição:

$$\langle e_i|\hat{A}^\dagger|e_j\rangle = \langle e_j|\hat{A}|e_i\rangle^*.$$

Essa relação vale para qualquer par de estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$:

$$\langle b|\hat{A}^\dagger|a\rangle = \langle a|\hat{A}|b\rangle^*. \tag{49}$$

Um operador $\hat{A}$ tal que:

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \tag{50}$$

é chamado de **hermiteano**. Como estamos lidando com produtos entre vetores colunas e linhas com matrizes, se $|c\rangle = \hat{B}|b\rangle \iff \langle c| = \langle b|\hat{B}^\dagger$. Da mesma forma, note que $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger$.

A aplicação de um operador a um estado é equivalente ao produto de uma matriz por um vetor coluna:

$$\hat{A}|c\rangle = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}c_1 + A_{12}c_2 \\ A_{21}c_1 + A_{22}c_2 \end{pmatrix} \tag{51}$$

da mesma forma, se estivermos aplicando um operador a um estado bra:

$$\langle c|\hat{A} = \begin{pmatrix} c_1^* & c_2^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}c_1^* + A_{21}c_2^* \\ A_{12}c_1^* + A_{22}c_2^* \end{pmatrix} \tag{52}$$

4.1 Algumas regras para observáveis

Sabemos que o valor médio (ou esperado) de uma observável A em um estado quântico arbitrário é o **elemento de matriz diagonal**:

$$\langle A\rangle = \langle u|\hat{A}|u\rangle$$

que necessariamente deve ser um número real – observáveis físicas são quantidades reais, no fim das contas:

$$\langle u|\hat{A}|u\rangle^* = \langle u|\hat{A}^\dagger|u\rangle = \langle u|\hat{A}|u\rangle, \quad \forall|u\rangle. \tag{53}$$

Assim, temos que **uma grandeza observável A é representada por um operador hermiteano $\hat{A}$.**

Também sabemos que um operador pode ser descrito pela equação 42. Se aplicarmos o operador em um dos vetores de estado que compõem a base do espaço vetorial, temos que:

$$\hat{A}|e_j\rangle = a_j|e_j\rangle \tag{54}$$

A equação 54 é uma problema de autovalores em que $|e_j\rangle$ é um autovetor e a_j é um autovalor. Esse tipo de problema é recorrente em mecânica quântica e têm um significado importante: os resultados possíveis das observações de A são **autovalores** de $\hat{A}$ e os estados para os quais A assume com certeza os seus valores possíveis a_j (para todos j possíveis no espaço vetorial) são chamados de **autovetores** (ou **autoestados**) correspondentes de $\hat{A}$.

Para que essa interpretação seja válida, os autovalores devem ser reais; como as observáveis físicas são dadas por operadores hermiteanos, seus valores esperados devem ser reais. Seja $\hat{A}$ um operador hermiteano:

$$\hat{A}|v\rangle = \lambda|v\rangle \implies \langle v|\hat{A}|v\rangle = \lambda\langle v|v\rangle = \lambda$$

Se definirmos o operador $\hat{A}$ **na base dos seus autoestados**, a matriz será diagonal:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 \\ 0 & a_2 \end{pmatrix}$$

e os elementos da matriz serão os autovalores. Na grande maioria das vezes nós trabalhamos com bases que não são autovetores dos operadores de interesse. Uma das formas de determinar as observáveis físicas é fazer a diagonalização da sua matriz correspondente.

Exemplo: Para observar a polarização linear de um fóton numa direção θ, o fazemos atravessar um analisador com eixo orientado nessa direção. A observação que se segue é binária: no estado $|\theta\rangle$ o fóton passa $a_\theta = 1$; no estado $|\theta+\pi/2\rangle$ o fóton não passa $a_{\theta+\pi/2} = 0$. A polarização linear do fóton na direção θ é, segundo a equação 42, dada pelo operador:

$$\hat{P}_\theta = a_\theta|\theta\rangle\langle\theta| + a_{\theta+\pi/2}|\theta+\pi/2\rangle\langle\theta+\pi/2|. \tag{55}$$

Como $a_{\theta+\pi/2} = 0$:

$$\hat{P}_\theta = |\theta\rangle\langle\theta|. \tag{56}$$

Pela equação 16, temos que:

$$\hat{P}_\theta = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2\theta & \cos\theta\sin\theta \\ \cos\theta\sin\theta & \sin^2\theta \end{pmatrix} \tag{57}$$

Como todos os elementos da matriz no lado direito da equação 57 são reais, a matriz P_θ é hermiteana. Um problema de autovalor é aquele em que a equação 54 é obedecida, assim temos que resolver:

$$\hat{P}_\theta|c\rangle = \lambda|c\rangle \tag{58}$$

Esse problema é resolvido por meio da diagonalização.

$$\hat{P}_\theta \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \iff \hat{P}_\theta \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \lambda \hat{I} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \tag{59}$$

onde $\hat{I}$ é a matriz identidade. Assim:

$$\begin{aligned} \hat{P}_\theta \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \implies \\ (\hat{P}_\theta - \lambda\hat{I}) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Para resolver esse problema e determinar os autovalores, calcula-se o **determinante secular**:

$$\det(\hat{P}_\theta - \lambda\hat{I}) = 0, \tag{60}$$

ou seja:

$$\begin{vmatrix} \cos^2\theta - \lambda & \cos\theta\sin\theta \\ \cos\theta\sin\theta & \sin^2\theta - \lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{61}$$

Essa equação leva a equação de segundo grau $\lambda^2 - \lambda = 0$ e os autovalores são, como previsto, $\lambda = 1$ e $\lambda = 0$. Se substituirmos os autovalores no sistema de equações lineares:

$$(\hat{P}_\theta - \lambda\hat{I}) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \iff \begin{cases} (\cos^2\theta - \lambda)c_1 + (\cos\theta\sin\theta)c_2 = 0 \\ (\cos\theta\sin\theta)c_1 + (\sin^2\theta - \lambda)c_2 = 0 \end{cases} \tag{62}$$

encontramos os dois autovetores (ou autoestados) de $\hat{P}_\theta$:

$$\begin{cases} \lambda = 1 \iff |\theta\rangle = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix} \\ \lambda = 0 \iff |\theta + \pi/2\rangle = \begin{pmatrix} -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} \end{cases} \tag{63}$$

5 Leituras Recomendadas

[1] H. Moysés Nussenzveig, *Curso de Física Básica 4: Ótica, Relatividade e Física Quântica*, Editora Edgard Blücher, 1997. Capítulos 5.3, 8.3-8.8