

Relações de Incerteza e Mensurabilidade

Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 O problema da observação

Considere o momentum angular J_z de um fóton. Somente sabemos prever com certeza o seu valor se esse fóton estiver nos autoestados $|+\rangle$ ($J_z = +\hbar$) ou $|-\rangle$ ($J_z = -\hbar$). Num estado de polarização linear $|\theta\rangle$, o valor esperado de J_z é encontrado por:

$$\begin{aligned}\langle J_z \rangle &= \langle \theta | \hat{J}_z | \theta \rangle = \hbar (\cos \theta \quad \sin \theta) \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \\ &= i\hbar(-\cos \theta \sin \theta + \sin \theta \cos \theta) = 0\end{aligned}$$

Como os valores para J_z em cada determinação somente podem ser $+\hbar$ ou $-\hbar$ com igual probabilidade, faz sentido que o valor médio $\langle J_z \rangle$ seja zero. De forma mais geral, estados quânticos são representados por combinações lineares dos estados que formam a base do espaço vetorial:

$$|v\rangle = v_+|+\rangle + v_-|-\rangle, \quad (1)$$

onde $|v_+|^2 = p$ é a probabilidade de que se encontre $+\hbar$ em uma determinação de J_z e $|v_-|^2 = 1 - p$ dando a probabilidade de que se encontre $-\hbar$. O valor médio $\langle J_z \rangle$ será, então:

$$\langle J_z \rangle = p \cdot \hbar + (1 - p)(-\hbar) = (2p - 1)\hbar, \quad (2)$$

onde $0 \leq p \leq 1$ e o valor esperado pode ser qualquer um entre $-\hbar$ e \hbar . O estado $|v\rangle$ é um exemplo de **superposição quântica** de $|+\rangle$ e $|-\rangle$ e os valores de J_z nessa superposição não são intermediários entre os valores extremos correspondentes aos autovalores de $|+\rangle$ e $|-\rangle$, pois os únicos valores possíveis continuam sendo $+\hbar$ e $-\hbar$. O peso relativo de cada estado que diz qual é a probabilidade de se fazer a observação.

2 Flutuações

Vimos anteriormente que a observação de uma grandeza física A nos dá certeza de um dado resultado se o estado $|a\rangle$ em questão for um **autoestado** (ou **autovetor**) de \hat{A} com autovalor correspondente a :

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle a | \hat{A} | a \rangle = a \langle a | a \rangle = a. \quad (3)$$

A partir da equação 3 podemos concluir que:

$$(\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle) | a \rangle = 0. \quad (4)$$

Se estivermos lidando com um estado $|u\rangle$ diferente de um autoestado, os resultados da medição flutuarão em torno do valor médio $\langle \hat{A} \rangle$. Medidas de flutuação (ou incerteza) frequentemente usadas em estatística são as variâncias, σ^2 , que se definem como:

$$\sigma_A^2 \equiv \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle = \langle u | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 | u \rangle \quad (5)$$

Variâncias, como pode ser inferido pela equação 5, levam em consideração tanto flutuações positivas quanto as negativas, mas é uma grandeza com unidades quadráticas. Para termos uma incerteza com as mesmas unidades da observável que estamos medindo, normalmente usamos a raiz quadrada da variância, o desvio padrão, σ . A partir da equação 5, se expandirmos o polinômio, temos que:

$$\begin{aligned}\sigma_A^2 &= \langle u | (\hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle\hat{A}\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2) | u \rangle \\ &= \langle u | \hat{A}^2 | u \rangle - 2\langle\hat{A}\rangle\langle u | \hat{A} | u \rangle + \langle\hat{A}\rangle^2\langle u | u \rangle \\ &= \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2\end{aligned}\tag{6}$$

Tirando a raiz quadrada da variância, temos a incerteza de A :

$$\sigma_A = \sqrt{\langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2}\tag{7}$$

3 Relação de Incerteza

Sejam as observáveis A e B representadas quanticamente pelos operadores $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ e $\hat{B} = \hat{B}^\dagger$, $|u\rangle$ um vetor de estado e λ um número real qualquer. Como a norma (i. e., o valor absoluto) de um vetor não é negativa:

$$|(\hat{A} + i\lambda\hat{B})|u\rangle|^2 \geq 0.\tag{8}$$

A equação 8 é equivalente a

$$\langle u | (\hat{A} - i\lambda\hat{B})(\hat{A} + i\lambda\hat{B}) | u \rangle \geq 0.\tag{9}$$

desenvolvendo a expressão acima, temos que:

$$\langle u | \hat{A}^2 | u \rangle + \lambda^2 \langle u | \hat{B}^2 | u \rangle + i\lambda \langle u | (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) | u \rangle \geq 0.\tag{10}$$

O último termo à esquerda da igualdade é denotado $[\hat{A}, \hat{B}] \equiv (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$ e é chamado de **comutador** dos operadores \hat{A} e \hat{B} . A equação 10, então, se torna:

$$\langle\hat{A}^2\rangle + \lambda^2\langle\hat{B}^2\rangle + i\lambda\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle \geq 0.\tag{11}$$

O comutador é um operador bastante recorrente. Como o produto de duas matrizes geralmente não é comutativo, o produto de dois operadores não costuma sê-lo também. Como os operadores \hat{A} e \hat{B} são hermiteanos:

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} \iff [\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = -[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{B}, \hat{A}],\tag{12}$$

de modo que

$$(i\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle)^* = i\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle\tag{13}$$

Assim, o polinômio de segundo grau na equação 11 tem todos os seus coeficientes reais. Para que ele seja sempre ≥ 0 , seu discriminante deve ser menor que zero ($\Delta \leq 0$ – lembra da fórmula de Bhaskara?):

$$(i\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle)^2 - 4\langle\hat{B}^2\rangle\langle\hat{A}^2\rangle \leq 0.\tag{14}$$

Note que, pela equação 13 o primeiro termo do discriminante é real e, pela equação 12, é positivo. Portanto, reorganizando o discriminante da desigualdade 14:

$$\langle\hat{B}^2\rangle\langle\hat{A}^2\rangle \geq \frac{1}{4}|\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle|^2.\tag{15}$$

A equação 15 é uma desigualdade válida para quaisquer operadores hermiteanos \hat{A} e \hat{B} .

Sejam dois operadores \hat{X} e \hat{Y} associados a observáveis:

$$\begin{aligned}\hat{A} &= \hat{X} - \langle \hat{X} \rangle \\ \hat{B} &= \hat{Y} - \langle \hat{Y} \rangle\end{aligned}\tag{16}$$

Calculando a média dos quadrados, temos que:

$$\begin{aligned}\langle \hat{A}^2 \rangle &= \sigma_X^2 \\ \langle \hat{B}^2 \rangle &= \sigma_Y^2.\end{aligned}\tag{17}$$

O comutador $[\hat{A}, \hat{B}]$ pode ser descrito em termos de \hat{X} e \hat{Y} :

$$\begin{aligned}[\hat{A}, \hat{B}] &= [\hat{X} - \langle \hat{X} \rangle, \hat{Y} - \langle \hat{Y} \rangle] = (\hat{X} - \langle \hat{X} \rangle)(\hat{Y} - \langle \hat{Y} \rangle) - (\hat{Y} - \langle \hat{Y} \rangle)(\hat{X} - \langle \hat{X} \rangle) \\ &= \hat{X}\hat{Y} - \hat{X}\langle \hat{Y} \rangle - \hat{Y}\langle \hat{X} \rangle + \langle \hat{X} \rangle\langle \hat{Y} \rangle - \hat{Y}\hat{X} + \hat{Y}\langle \hat{X} \rangle + \langle \hat{Y} \rangle\hat{X} - \langle \hat{Y} \rangle\langle \hat{X} \rangle \\ &= \hat{X}\hat{Y} - \hat{Y}\hat{X}\end{aligned}$$

portanto:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{X}, \hat{Y}]\tag{18}$$

Substituindo os resultados das equações 17 e 18 na equação 15 e extraindo a raiz quadrada, temos a **relação de incerteza**:

$$\sigma_X \sigma_Y \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{X}, \hat{Y}] \rangle|\tag{19}$$

A equação 19 é extremamente importante e significa que se \hat{X} e \hat{Y} não comutam, não é possível tornar, ao mesmo tempo, tão pequenas quanto se queira as flutuações em X e Y , independentemente do estado $|u\rangle$ escolhido.

Em consequência da relação da incerteza, a determinação simultânea, com precisão, de duas observáveis físicas diferentes pode ser incompatível, isto é, impossível por princípio. Sabemos que os resultados possíveis das determinações de uma observável são seus autovalores. Logo após uma observação de \hat{X} com resultado x_j , o sistema está no autoestado correspondente $|x_j\rangle$. Se lembrarmos do exemplo do analisador no aparato para medir a polarização do fóton, o próprio ato de observar prepara o sistema para o estado $|x_j\rangle$. Assim, para uma observação simultânea de duas grandezas X e Y , o sistema necessariamente teria que estar num **autoestado simultâneo** de ambos operadores, isto é:

$$\hat{X}|e_j\rangle = x_j|e_j\rangle \quad \text{e} \quad \hat{Y}|e_j\rangle = y_j|e_j\rangle,\tag{20}$$

o que implica, ao se aplicar o comutador em uma função de base:

$$[\hat{X}, \hat{Y}]|e_j\rangle = (\hat{X}\hat{Y} - \hat{Y}\hat{X})|e_j\rangle = x_j y_j |e_j\rangle - y_j x_j |e_j\rangle = (x_j y_j - y_j x_j) |e_j\rangle.$$

Como os autovalores são números reais,

$$[\hat{X}, \hat{Y}]|e_j\rangle = 0\tag{21}$$

A equação 21 é válida para qualquer estado arbitrário $|v\rangle = \sum_j v_j |e_j\rangle$ e tem um significado importante:

Duas observáveis físicas X e Y podem ser mensuradas simultaneamente se o comutador dos operadores dessas duas observáveis for zero:

$$[\hat{X}, \hat{Y}] = 0 \quad (22)$$

4 Operadores comuns em química quântica

Vimos que o estado de um sistema quântico genérico é um ket $|\psi\rangle$. Uma forma conveniente de descrever o estado quântico é por meio de amplitudes de probabilidade dadas por:

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x), \quad (23)$$

Em que $\psi(x)$ mapeia cada ponto x a um valor de amplitude de probabilidade. A distribuição de probabilidade é relacionada ao quadrado do valor absoluto da amplitude de probabilidade:

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x) \quad (24)$$

e podemos calcular a probabilidade do evento de encontrar a partícula entre x e $x + dx$ por meio de:

$$P(x, x + dx) = \psi^*(x)\psi(x)dx \quad (25)$$

$\psi(x)$, comumente chamada de função de onda do sistema, é encontrada por meio da resolução da equação de Schrödinger do sistema:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi. \quad (26)$$

Se colocarmos ψ em evidência na equação 26:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi, \quad (27)$$

encontramos um problema de autovalor. Todo o termo entre parêntesis é chamado de operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (28)$$

e o seu autovalor é a energia do sistema. O operador Hamiltoniano é uma peça central dentro da química moderna: por meio dele podemos calcular energias, determinar autofunções e compreender o comportamento de um sistema quântico. Para encontrar a energia esperada de um sistema,

$$E = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \int \psi^*\hat{H}\psi d\tau, \quad (29)$$

onde $d\tau$ corresponde a um elemento infinitesimal do espaço em que ψ é definida.

Outros operadores importantes são o operador de posição e o operador de momentum. O mais simples dele, operador de posição no eixo x , \hat{x} , é apenas a multiplicação pela posição. Assim, se quisermos encontrar a posição média em um sistema unidimensional de estado descrito por ψ :

$$\langle x\rangle = \langle\psi|\hat{x}|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*x\psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x\psi^*\psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x|\psi|^2 dx. \quad (30)$$

O operador momentum na direção x é:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (31)$$

Em três dimensões, ele se torna:

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \vec{\nabla} \quad (32)$$

Observe que o operador hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V \quad (33)$$

Na seção anterior, discutimos o problema da mensurabilidade de duas observáveis e vimos que, se seus operadores comutam, elas podem ser medidas simultaneamente. Quando discutimos o experimento de Young, entretanto, vimos que não é possível saber com precisão em que orifício o elétron atravessava o anteparo com um mecanismo de medição de momentum via o recuo do anteparo. Cada vez que o elétron atravessa uma fenda, ela está em uma posição diferente. Podemos

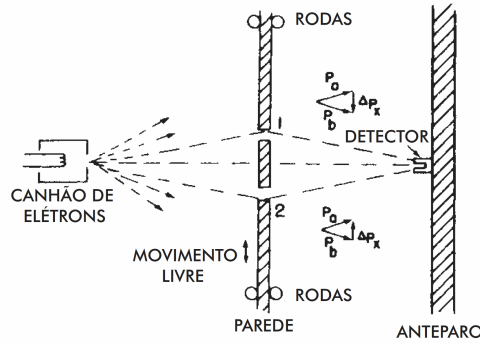


Figura 1: Elétron lançado aleatoriamente e a distribuição de probabilidade de detecção em um sistema cujo anteparo se move e é possível determinar o momentum pelo recuo.

usar as ferramentas que estudamos na aula de hoje para demonstrar de onde surgiu o princípio de incerteza de Heisenberg:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi = -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} + i\hbar \frac{\partial(x\psi)}{\partial x} = -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} + i\hbar \left(x \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi \right) = i\hbar \psi, \quad (34)$$

portanto:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (35)$$

ou seja, posição e momentum não comutam. Aplicando a equação 19, obtemos:

$$\begin{aligned} \sigma_x \sigma_{p_x} &\geq \frac{1}{2} |i\hbar| \implies \\ \sigma_x \sigma_{p_x} &\geq \frac{\hbar}{2}, \end{aligned} \quad (36)$$

que é a forma mais conhecida do princípio da incerteza de Heisenberg.

5 Leituras Recomendadas

- [1] H. Moysés Nussenzveig, *Curso de Física Básica 4: Ótica, Relatividade e Física Quântica*, Editora Edgard Blücher, 1997. Capítulo 8.9-8.10.
- [2] Richard P. Feynman, Robert B. Leighton e Matthew Sands (2010), *The Feynman Lectures on Physics 3: Quantum Mechanics*, Basic Books. Capítulos 1.8, 2.1-2.2.