Capítulo 5

5.1 Funções próprias e valores próprios

> O estado dum sistema físico é descrito por uma função de onda que contém toda a informação sobre o sistema

Evolução no tempo

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\,\psi(x,t)}$$

onde H é o operador Hamiltoniano

$$H = \frac{P_{op}^2}{2m} + V(x) \quad ; \quad P_{op} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Se $V(x)$ não depende do tempo

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

onde

$$\boxed{H\,u_E(x) = E\,u_E(x)}$$

$u_E(x)$: funções próprias

E : valores próprios

Propriedades:

1) Se $E_1 \neq E_2$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, u_{E_1}^*(x)\, u_{E_2}(x) = 0$$

2) As funções próprias de H formam um conjunto completo, isto é qualquer função de quadrado integrável

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, |\psi(x)|^2 < \infty$$

pode ser expandida nas funções próprias de H

$$\psi(x) = \sum_n c_n u_n(x) + \int dE\, C(E)\, u_E(x)$$

$\uparrow$ Espectro discreto $\qquad$ $\uparrow$ Espectro contínuo

3. As funções próprias podem ser normalizadas. Por exemplo para o espectro discreto

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, u_m^*(x)\, u_n(x) = \delta_{nm}$$

4. A evolução no tempo é dada por

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n u_n(x)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} + \int dE\, C(E)\, u_E(x)\, e^{-\frac{i}{\hbar}E t}$$

5.2 Outras observáveis

Para além de H, vimos outros operadores como o momento linear

$$P_{op} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Os valores próprios de p e H são reais. Operadores para os quais isto acontece são operadores hermíticos. Podemos então dizer:

$$\boxed{\text{Como todas as observáveis físicas devem ter valores próprios reais, devem ser representadas por operadores Hermíticos}}$$

Para qualquer observável A temos

$$\boxed{A\, u_a(x) = a\, u_a(x)}$$

Com

$$\psi(x) = \sum_a c_a u_a(x) \quad ; \quad c_a = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, u_a^*(x)\, \psi(x)$$

e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, u_a^*(x)\, u_{a'}(x) = \delta_{aa'}$$

Com a interpretação que vimos:

1. O resultado de qualquer medida só pode dar um dos valores próprios a de A
2. A probabilidade de encontrar o sistema no estado com valor próprio $\underline{a}$ é $|c_a|^2$
3. Depois da medida com resultado a_1 o sistema fica projectado no estado $u_{a_1}(x)$. Uma medida imediata dá o mesmo valor próprio a_1.
4. $\sum_a |c_a|^2 = 1$ (consequência de $\int_{-\infty} dx |\psi|^2 = 1$)
5. As funções próprias obedecem a uma relação de fecho

De facto

$$1 = \sum_a c_a^* c_a = \sum_a \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, u_a^*(x)\, \psi(x) \int_{-\infty}^{+\infty} dy\, u_a(y)\, \psi^*(y)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy\, \psi^*(y)\, \psi(x) \underbrace{\sum_a u_a(y)\, u_a^*(x)}_{\delta(x-y)}$$

$$\boxed{\sum_a u_a(y)\, u_a^*(x) = \delta(x-y)}$$

Exemplo:

$$u_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} \quad ; \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dp\, u_p^*(x)\, u_p(y) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp\, e^{\frac{i}{\hbar}p(y-x)} = \delta(y-x)$$

5.3 Operadores e Espaços vectoriais

As funções de onda formam um espaço vectorial onde se define um produto interno através da relação

$$\langle \phi | \psi \rangle \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \phi^*(x)\, \psi(x)$$

Este espaço é designado por espaço de Hilbert. Os operadores actuam nos elementos deste espaço. Vamos estar interessados em operadores lineares, isto é, para os quais

$$A(\alpha_1 \psi_1(x) + \alpha_2 \psi_2(x)) = \alpha_1 A \psi_1(x) + \alpha_2 A \psi_2(x)$$

para quaisquer α_1 e α_2 complexos.

Operador Conjugado Hermítico

Para qualquer operador linear Q, define-se o conjugado hermítico pela relação

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^*(x)\, Q^\dagger \psi(x) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, (Q\psi)^* \psi(x)$$

Operador Hermítico

As observáveis são representadas por operadores hermíticos que satisfazem

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

Isto quer dizer

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^* A \psi = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^* A \psi \right]^* = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, (A\psi)^* \psi$$

o que comparando com a definição acima implica ⑤

$$\boxed{A = A^\dagger} \quad \text{para operadores hermíticos}$$

Propriedades dos operadores hermíticos

1) Para ∀ funções de quadrado integrável ϕ e ψ temos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \phi^*(x) A \psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, (A\phi)^* \psi$$

2) Valores próprios diferentes são ortogonais

$$A\, u_1(x) = a_1 u_1(x)\,; \qquad A\, u_2(x) = a_2 u_2(x)$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, u_1^*(x)\, u_2(x) = 0 \quad \text{se } a_1 \neq a_2$$

3) $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$

Dem:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^* (AB)^\dagger \psi = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, (AB\psi)^* \psi$$

$\phi = B\psi$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, (A\phi)^* \psi = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \phi^* A^\dagger \psi$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, (B\psi)^* A^\dagger \psi = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^* B^\dagger A^\dagger \psi$$

4. O produto de dois operadores Hermíticos é hermítico se eles comutarem

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger = BA = BA - AB + AB$$

$$= AB + [B, A]$$

$$= AB \quad \text{se } [B, A] = 0$$

5.4. Degenerescência e observáveis simultâneas

1. Se $u_a(x)$ forem funções próprias simultâneas de A e B então $[A,B]=0$.

Dem

Seja $A u_a(x) = a\, u_a(x)$; $B u_a(x) = b\, u_a(x)$

Então

$$AB u_a(x) = A b u_a(x) = b A u_a(x) = ab\, u_a(x)$$

$$BA u_a(x) = B a u_a(x) = a B u_a(x) = ab\, u_a(x)$$

e portanto

$$(AB - BA) u_a(x) = 0 \quad \forall_a$$

ou seja

$$[A,B] = 0$$

2) E o contrário?

Suponhamos que A e B comutam. Então

$$AB u_a(x) = BA u_a(x) = a\, B u_a(x)$$

Portanto $B u_a(x)$ é também função própria de A com valor próprio a. Se $u_a(x)$ for única (não degenerada) então $B u_a(x)$ deve ser proporcional a $u_a(x)$

$$B u_a(x) = b\, u_a(x)$$

e $u_a(x)$ é função própria simultânea de A e B.

3). Caso degenerado

Vamos agora admitir que há degenerescência

$$A u_a^{(1)}(x) = a\, u_a^{(1)}(x) \;;\; A u_a^{(1)}(x) = a\, u_a^{(2)}(x)$$

Neste caso só podemos dizer que

$$\begin{cases} B\, u_a^{(1)}(x) = b_{11}\, u_a^{(1)} + b_{12}\, u_a^{(2)} \\ B\, u_a^{(2)}(x) = b_{21}\, u_a^{(1)} + b_{22}\, u_a^{(2)}(x) \end{cases}$$

Podemos sempre encontrar uma combinação linear de $u_a^{(1)}(x)$ e $u_a^{(2)}(x)$ que satisfaça

$$\begin{cases} B\, v_a^{(1)}(x) = b_1\, v_a^{(1)}(x) \\ B\, v_a^{(2)}(x) = b_2\, v_a^{(2)}(x) \end{cases}$$

As funções próprias $v(x)$ são funções próprias simultâneas de A e B

$$A\, v_{ab} = a\, v_{ab}$$

$$B\, v_{ab} = b\, v_{ab}$$

podendo b tomar dois valores. Dizemos que levantámos a degenerescência.

<u>Exemplo</u>: e^{ikx} e e^{-ikx} são funções próprias simultâneas de H e p correspondendo à mesma energia mas momento diferente

4. <u>Generalização</u>

Pode acontecer que a degenerescência não seja completamente levantada. Então deverá haver outro operador C que comute com A e B e as funções serão funções próprias simultâneas dos 3 operadores

O processo continua até não haver mais degenerescência.

Podemos portanto afirmar:

> Seja um conjunto $\overset{\text{máximo}}{}$ de operadores que comutam: A, B, C, ... o máximo de informação que se pode saber simultaneamente sobre o sistema corresponde aos valores próprios desses operadores a, b, c, ...

Exemplos

1) Como $[x, p] = i\hbar$ não é possível medir simultaneamente a posição e o momento linear (na mesma direcção)

2) Veremos no átomo de Hidrogénio que H, L^2 e L_z comutam, havendo funções próprias simultâneas dos 3 operadores $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$

Relações de incerteza Generalizadas: (Não)

Seja A um operador hermítico e $\langle A \rangle$ o seu valor médio

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 + \langle A \rangle^2 - 2A\langle A \rangle \rangle$$

$$= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \equiv \sigma_A^2$$

logo

$$\sigma_A^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \int dx \left[(A - \langle A \rangle)\psi \right]^* (A - \langle A \rangle)\psi$$

$$= \int dx\, \phi_A^* \phi_A \quad \text{com} \quad \phi_A \equiv (A - \langle A \rangle)\psi$$

De igual modo

$$\sigma_B^2 = \int dx\, \phi_B^* \phi_B \qquad \text{com} \quad \phi_B = (B - \langle B \rangle)\psi$$

e portanto

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 = \left(\int dx\, \phi_A^* \phi_A \right) \left(\int dx\, \phi_B^* \phi_B \right)$$

$$\geq \Big| \underbrace{\int dx\, \phi_A^* \phi_B}_{z \text{ (número complexo)}} \Big|^2 \qquad \text{(desigualdade de Schwarz)}$$

Para $\forall$ número complexo z

$$|z|^2 = Re(z)^2 + Im(z)^2 \geq Im(z)^2 = \left[\frac{1}{2i} (z - z^*) \right]^2$$

logo

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left[\frac{1}{2i} \left(\int dx\, \phi_A^* \phi_B - \int dx\, \phi_B^* \phi_A \right) \right]^2$$

Mas

$$\int dx\, \phi_A^* \phi_B = \int dx \left[(A - \langle A \rangle)\psi \right]^* \left[(B - \langle B \rangle)\psi \right]$$

$$= \int dx\, \psi^* \left(AB - \langle A \rangle B - A \langle B \rangle + \langle A \rangle \langle B \rangle \right) \psi$$

$$= \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$$

Igualmente

$$\int dx\, \phi_B^* \phi_A = \langle BA \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle [A, B] \rangle \right)^2}$$

5.5 Dependência dos valores médios no tempo

Seja $$\langle A\rangle_t = \int dx\ \psi^*(x,t)\, A\, \psi(x,t)$$

Então (admitimos que A pode ter uma dependência explícita no tempo)

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle_t = \int dx\ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} A\psi + \int dx\ \psi^* \frac{\partial A}{\partial t}\psi + \int dx\ \psi^* A \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

$$= \left\langle \frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle + \int dx \left(\frac{1}{i\hbar} H\psi\right)^* A\psi + \int dx\ \psi^* A \frac{1}{i\hbar} H\psi$$

$$= \left\langle \frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle - \int dx\ \psi^* \frac{1}{i\hbar} H A\psi + \int dx\ \psi^* A \frac{1}{i\hbar} H\psi$$

ou

$$\boxed{\frac{d\langle A\rangle_t}{dt} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle + \frac{i}{\hbar}\left\langle [H,A]\right\rangle}$$

Se $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$ então

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle A\rangle_t = \frac{i}{\hbar}\left\langle [H,A]\right\rangle}$$

Exemplos

1. $$\frac{d}{dt}\langle x\rangle = \frac{i}{\hbar}\left\langle [H,x]\right\rangle$$

mas $$[H,x] = \left[\frac{p^2}{2m}, x\right] = \frac{1}{2m}\left(p[p,x] + [p,x]p\right)$$

$$= \frac{\hbar}{im}\, p$$

logo

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle = \frac{1}{m}\langle p\rangle$$

2. De nuts zemelhanti

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle p\rangle = -\left\langle \frac{dV}{dx}\right\rangle}$$