F 689 – Mecânica Quântica I

2º Semestre de 2022
14/09/2022
Aula 8

Aula passada

Conjugado Hermitiano ou adjunto de A: $\left\{ \begin{array}{l} \langle\varphi| A^\dagger |\psi\rangle = [\langle\psi| A |\varphi\rangle]^* \\ A|\psi\rangle \leftrightarrow \langle\psi| A^\dagger \end{array} \right.$

Conjugado Hermitiano de um produto de operadores: $(ABC)^\dagger = C^\dagger B^\dagger A^\dagger$

Exemplos: $\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^\dagger = -\frac{\partial}{\partial x}$ $\qquad \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^\dagger = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow P_x^\dagger = P_x$

$$P_y^\dagger = P_y;\; P_z^\dagger = P_z;\; X^\dagger = X;\; Y^\dagger = Y;\; Z^\dagger = Z$$

Operador Hermitiano: $A^\dagger = A$

Conjugado Hermitiano de expressões complexas:

$$\lambda \to \lambda^*$$

$$|\psi\rangle \to \langle\psi|$$

$$\langle\psi| \to |\psi\rangle$$

$$A \to A^\dagger$$

$\boxed{\text{inverte a ordem}}$

Aula passada

Bases na notação de Dirac:

Caso discreto: $\{|u_i\rangle\,, i = 1, 2, \ldots\}$

Ortogonalidade: $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$

Fechamento: $\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \mathbb{1}$

Caso contínuo: $\{|w_\alpha\rangle\,, \alpha \in [a, b]\}$

Ortogonalidade: $\langle w_\alpha | w_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$

Fechamento: $\sum_\alpha \int d\alpha \, |w_\alpha\rangle \langle w_\alpha| = \mathbb{1}$

Notação matricial:

$\langle u_i | A | u_j \rangle = A_{ij}$

$$|\psi\rangle \to \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad \langle \varphi| \to \begin{pmatrix} b_1^* & b_2^* & b_3^* & \ldots \end{pmatrix} \qquad A \to \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \cdots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

$\langle \varphi | A | \psi \rangle$

Todas as operações (produto escalar, elemento de matriz, atuação de operadores em kets e bras, etc.) se tornam multiplicações matriciais.

Aula passada

A conjugada Hermitiana de uma matriz é sua transposta complexa conjugada:

$$A = \begin{pmatrix} a & b & \cdots \\ c & d & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \rightarrow A^{\dagger} = \begin{pmatrix} a^* & c^* & \cdots \\ b^* & d^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Uma matriz Hermitiana tem sempre elementos diagonais reais e os fora da diagonal são complexos conjugados de seu espelhamento pela diagonal:

$$A = A^{\dagger} \Rightarrow A = \begin{pmatrix} x & z & \cdots \\ z^* & y & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} ; \; x, y \in \mathbb{R}; \; z \in \mathbb{C}$$

Mudança de bases/representações

Sejam duas bases distintas (discretas): $\{|u_i\rangle\}, \{|t_i\rangle\}$

QUALQUER $|t_i\rangle$ PODE SER EXPANDIDO NA BASE $\{|u_i\rangle\}$

$$|t_i\rangle = \sum_j |u_j\rangle \underbrace{\langle u_j | t_i\rangle}_{S_{ji}} = \sum_j S_{ji} |u_j\rangle \qquad S_{ji} = \langle u_j | t_i \rangle$$

ESSA MATRIZ É <u>UNITÁRIA</u> : $S^{-1} = S^{\dagger} \Rightarrow (S^{-1})_{ij} = (S^{\dagger})_{ij} = S^*_{ji}$

$\hookrightarrow (SS^{\dagger}) = (S^{\dagger}S) = \mathbb{1}$

$$\sum_k S_{ik} S^{\dagger}_{kj} = \sum_k \langle u_i | t_k \rangle S^*_{jk} = \sum_k \langle u_i | t_k \rangle (\langle u_j | t_k \rangle)^*$$

$$= \sum_k \langle u_i | t_k \rangle \langle t_k | u_j \rangle = \langle u_i | \underbrace{\left[\sum_k |t_k\rangle\langle t_k|\right]}_{\mathbb{1}} |u_j\rangle = \langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$$

MAS $(\mathbb{1})_{ij} = \delta_{ij} \Rightarrow$ PROVEI QUE $(SS^{\dagger}) = \mathbb{1}$

ANALOGAMENTE, MOSTRA-SE QUE $(S^{\dagger}S) = \mathbb{1}$

DADO $|\psi\rangle$, CUJAS REPRESENTAÇÕES NAS 2 BASES SÃO:

$$c_i = \langle u_i|\psi\rangle \qquad d_i = \langle t_i|\psi\rangle$$

$$S_{ji} = \langle u_j|t_i\rangle$$
$$S^*_{ji} = \langle t_i|u_j\rangle$$

$$d_i = \langle t_i|\psi\rangle = \sum_j \underbrace{\langle t_i|u_j\rangle}_{S^*_{ji}}\underbrace{\langle u_j|\psi\rangle}_{c_j}$$

$$\Rightarrow d_i = \sum_j S^*_{ji} c_j = \sum_j (S^\dagger)_{ij} c_j = \sum_j (S^{-1})_{ij} c_j$$

A INVERSA: $$c_i = \sum_j \left[(S^\dagger)^{-1}\right]_{ij} d_j = \sum_j S_{ij} d_j$$

A TRANSFORMAÇÃO DOS BRAS:

$$d_k^* = \langle\psi|t_k\rangle = \sum_i \langle\psi|u_i\rangle\langle u_i|t_k\rangle = \sum_i c_i^* S_{ik}$$

E:

$$c_i^* = \sum_j d_j^* (S^{-1})_{ji} = \sum_j d_j^* (S^\dagger)_{ji}$$

PARA OPERADORES:

$$A_{ij} = \langle u_i | A | u_j \rangle \qquad A'_{kl} = \langle t_k | A | t_l \rangle$$

$$A'_{kl} = \sum_i \sum_j \underbrace{\langle t_k | u_i \rangle}_{S^*_{ik} = (S^\dagger)_{ki}} \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | t_l \rangle$$

$$= \sum_{i,j} (S^\dagger)_{ki} A_{ij} S_{jl} = (S^\dagger A S)_{kl} = (S^{-1} A S)_{kl}$$

E A INVERSA:

$$A_{ij} = (S A S^{-1})_{ij} = (S A S^\dagger)_{ij} = \sum_{kl} S_{ik} A_{kl} (S^\dagger)_{lj}$$

Auto-valores e auto-vetores

Equação de Schrödinger independente do tempo: equação de auto-valor

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_E(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\,\phi_E(\mathbf{r}) = E\phi_E(\mathbf{r})$$

$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$

$$H\varphi_E(\mathbf{r}) = E\varphi_E(\mathbf{r}) \longrightarrow \mathcal{F}$$

$$\boxed{H\left|\varphi_E\right\rangle = E\left|\varphi_E\right\rangle} \longrightarrow \mathcal{E}$$

EQUAÇÃO DE AUTO-VALOR

DE MANEIRA GERAL: $A|\psi_\lambda\rangle = \lambda|\psi_\lambda\rangle$

NOMENCLATURA:

(i) λ É CHAMADO DE AUTO-VALOR DE A

(ii) $|\psi_\lambda\rangle$ É CHAMADO DE AUTO-VETOR, AUTO-ESTADO, AUTO-KET DE A COM AUTO-VALOR λ

(iii) O CONJUNTO DE TODOS OS λ $\{\lambda_1, \lambda_2, \ldots\}$ É O ESPECTRO DE A

Normalização dos auto-vetores

SE $|\psi_\lambda\rangle$ É AUTO-VETOR COM AUTO-VALOR $\underline{\lambda}$, ENTÃO $\alpha|\psi_\lambda\rangle$ TAMBÉM É:

$$A|\psi_\lambda\rangle = \lambda|\psi_\lambda\rangle$$

$$A\left[\alpha|\psi_\lambda\rangle\right] = \alpha\left[A|\psi_\lambda\rangle\right] = \lambda\left[\alpha|\psi_\lambda\rangle\right] \qquad \alpha \in \mathbb{C}$$

CONVENCIONAREMOS DE NORMALIZAR OS AUTO-VETORES A 1

ISSO DIMINUI A AMBIGUIDADE MAS NÃO A ELIMINA:

$$e^{i\theta}|\psi_\lambda\rangle = |\psi'_\lambda\rangle \qquad \langle\psi'_\lambda|\psi'_\lambda\rangle = \langle\psi_\lambda|e^{-i\theta}e^{i\theta}|\psi_\lambda\rangle$$

$$\langle\psi'_\lambda| = \langle\psi_\lambda|e^{-i\theta} \qquad = \langle\psi_\lambda|\psi_\lambda\rangle = 1$$

$$|\psi'_\lambda\rangle = 10|\psi_\lambda\rangle \Rightarrow \langle\psi'_\lambda|\psi'_\lambda\rangle = \langle\psi_\lambda|10\times 10|\psi_\lambda\rangle = 100\times 1$$

MAS, VEREMOS QUE ESSA FASE NÃO TEM CONSEQUÊNCIA FÍSICA

Degenerescências

EXISTEM CASOS DE AUTO-VETORES DIFERENTES (L.I.) QUE TÊM O MESMO AUTO-VALOR. NESSE CASO, O AUTO-VALOR É DITO DEGENERADO:

$$A|\psi_\lambda^i\rangle = \lambda|\psi_\lambda^i\rangle \qquad (i = 1, 2, \cdots, g_\lambda)$$

$\{|\psi_\lambda^i\rangle\}$ É L.I. $\Rightarrow$ $\underline{\lambda}$ É DEGENERADO ($g_\lambda > 1$) COM (GRAU DE) DEGENERESCÊNCIA g_λ

DADOS OS $\{|\psi_\lambda^i\rangle\}$, QUALQUER COMBINAÇÃO LINEAR DELES É TAMBÉM AUTO-VETOR COM AUTO-VALOR $\underline{\lambda}$

$$A\left[\sum_{i=1}^{g_\lambda} c_i|\psi_\lambda^i\rangle\right] = \sum_{i=1}^{g_\lambda} c_i\left[A|\psi_\lambda^i\rangle\right] = \sum_{i=1}^{g_\lambda} c_i\left[\lambda|\psi_\lambda^i\rangle\right] =$$

$$= \lambda\left[\sum_{i=1}^{g_\lambda} c_i|\psi_\lambda^i\rangle\right]$$

NA VERDADE, OS $\{|\psi^i_\lambda\rangle\}$ DEFINEM UM AUTO-SUB-ESPAÇO DE $\underline{A}$, DE DIMENSÃO g_λ.

Exemplos

PROJETOR: $P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ $\langle\psi|\psi\rangle = 1$

QUAIS SÃO SEUS AUTO-VALORES (VETORES)?

$$P_\psi|\psi\rangle = |\psi\rangle\underbrace{\langle\psi|\psi\rangle}_{1} = 1\,|\psi\rangle$$

$\Rightarrow |\psi\rangle$ É AUTO-VETOR COM AUTO-VALOR $\underline{1}$.

NÃO-DEGENERADO.

POR OUTRO LADO, PARA QUALQUER $|\varphi\rangle$ TAL QUE $\langle\varphi|\psi\rangle = 0$

$$P_\psi|\varphi\rangle = |\psi\rangle\underbrace{\langle\psi|\varphi\rangle}_{\overset{\shortparallel}{0}} = 0 = 0\,|\varphi\rangle$$

$\Rightarrow |\varphi\rangle$ É AUTO-VETOR DE P_ψ COM AUTO-VALOR $\underline{0}$

ALTAMENTE DEGENERADO.

Base: $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$

Dois operadores nessa base: A e B

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 6 \end{pmatrix}$$

A TEM AUTO-VALORES: 1, 4, 6 (TODOS NÃO DEGENERADOS.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} \underbrace{\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}}_{|u_2\rangle} = \begin{pmatrix} 0 \\ 4 \\ 0 \end{pmatrix} = 4 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$\lambda = 1 \Rightarrow |u_1\rangle$ $\qquad$ $\lambda = 6 \Rightarrow |u_3\rangle$

$$B = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

B TEM AUTO-VALORES: $\underline{2}$, $\underline{4}$

4 É NÃO DEGENERADO

$\underline{2}$ É DUPLAMENTE DEGENERADO:

$\lambda = 2$: $|u_1\rangle, |u_3\rangle$ SÃO AUTO-VETORES

$a|u_1\rangle + b|u_3\rangle$ TAMBÉM É $\qquad |a|^2 + |b|^2 = 1$

Espectro de operadores Hermitianos

O espectro de operadores Hermitianos tem propriedades importantes:

a) Todos os auto-valores são reais.
b) Auto-vetores com auto-valores diferentes são ortogonais entre si.
c) Teorema espectral: Se o espaço é N-dimensional, existem N auto-vetores linearmente independentes, que geram o espaço todo (ou seja, são uma base do espaço).
d) Se um auto-valor λ_n tem degenerescência g_n, então existem g_n auto-vetores ortogonais entre si com esse mesmo auto-valor λ_n.

$$\left|\psi_n^i\right\rangle \qquad (i = 1, 2, \ldots, g_n)$$

$$\left\langle\psi_n^i\middle|\psi_n^j\right\rangle = \delta_{ij}$$

Espectro de operadores Hermitianos

Se o espaço é de dimensão infinita, a letra (c) não é sempre válida. Porém, existem operadores Hermitianos cujos auto-vetores geram todo o espaço (são uma base). Alguns dos auto-vetores podem formar uma parte contínua da base. Esses operadores serão chamados de observáveis.

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{g_n} \left|\psi_n^i\right\rangle \left\langle\psi_n^i\right| = \mathbb{1}$$

$$\sum_{n=1} \sum_{i=1}^{g_n} \left|\psi_n^i\right\rangle \left\langle\psi_n^i\right| + \int_{\nu_1}^{\nu_2} d\nu \left|\psi_\nu\right\rangle \left\langle\psi_\nu\right| = \mathbb{1}$$

Kets generalizados (não normalizáveis, de quadrado não integrável)

Como achar os auto-valores/vetores

Exemplo: $A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 1 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} = A^\dagger$ Base: $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$

EQUAÇÃO SECULAR:

$$\det(A - \lambda \mathbb{1}) = 0 \Rightarrow \det\begin{pmatrix} -\lambda & 0 & i \\ 0 & 1-\lambda & 0 \\ -i & 0 & -\lambda \end{pmatrix} = 0$$

$$\lambda^2(1-\lambda) - (1-\lambda) = 0 \Rightarrow (1-\lambda)(\lambda^2-1) = (1-\lambda)(\lambda+1)(\lambda-1) = 0$$

$\lambda = -1$ (NÃO DEGENERADO) $\lambda = 1$ (DUPLAMENTE DEGENERADO)

$\lambda = -1$:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & i \\ 0 & 2 & 0 \\ -i & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$a + ic = 0 \Rightarrow \boxed{a = -ic}$$

$$2b = 0 \Rightarrow \boxed{b = 0}$$

$$-ia + c = 0 \Rightarrow a = -ic$$

$=$

$$\begin{pmatrix} i \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{NORMALIZANDO}} \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} i \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \Rightarrow |\lambda=-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(i|u_1\rangle - |u_3\rangle\right)$$

NAS NOTAS: $|\lambda=-1\rangle' = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|u_1\rangle + i|u_3\rangle\right) = -i|\lambda=-1\rangle$

$$= e^{3i\pi/2}\,|\lambda=-1\rangle$$

$\lambda = 1$:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \boxed{a = ic}$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -i \end{pmatrix}$$

$|\lambda_2=1\rangle = |u_2\rangle$

$|\lambda_3=1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|u_1\rangle - i|u_3\rangle\right)$