$$\begin{aligned}T_{ji}^{(\psi)} &= \langle\psi_j|\hat{T}|\psi_i\rangle = \sum_k \langle\psi_j|\hat{T}|\phi_k\rangle S_{ki} = \sum_{k,l} \langle\psi_j|\phi_l\rangle T_{lk}^{(\phi)} S_{ki} \\ &= \sum_{k,l} \langle\phi_l|\psi_j\rangle^* T_{lk}^{(\phi)} S_{ki} = \sum_{k,l} S_{lj}^* T_{lk}^{(\phi)} S_{ki}.\end{aligned}$$

Após todos esses passos vemos que

$$T_{ji}^{(\psi)} = \sum_{k,l} S_{jl}^\dagger T_{lk}^{(\phi)} S_{ki}$$

ou, em termos matriciais

$$T^{(\psi)} = S^\dagger T^{(\phi)} S$$

indicando que as matrizes que representam o operador $\hat{T}$ estão relacionadas por uma transformação unitária.

4 Autovetores e autovalores de um operador hermiteano

A equação de autovalores para um operador $\hat{T}$ é dada por:

$$\hat{T}|\alpha\rangle = \lambda|\alpha\rangle$$

onde $|\alpha\rangle$ é o autovetor de $\hat{T}$ e λ o corespondente autovalor.

Nesta seção vamos investigar as propriedades da equação de autovalores quando $\hat{T}$ é um operador hermiteano. Um operador *hermiteano* é igual ao seu hermiteano conjugado, $\hat{T}^\dagger = \hat{T}$. Como consequência dessa propriedade a matriz que representa um operador hermiteano numa dada base é uma matriz hermiteana, $T_{ij} = T_{ji}^*$.

4.1 Propriedades

1. *Os autovalores de um operador hermiteano são reais.*
   Prova: Seja λ um autovalor de $\hat{T}$,
   $$\hat{T}|\alpha\rangle = \lambda|\alpha\rangle.$$
   Então,
   $$\langle\alpha|\hat{T}|\alpha\rangle = \lambda\langle\alpha|\alpha\rangle$$
   Como $\hat{T}$ é um operador hermiteano, vale as relações mostradas abaixo:
   $$\langle\alpha|\hat{T}|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{T}^\dagger|\alpha\rangle^* = \langle\alpha|\hat{T}|\alpha\rangle^* = \lambda^*\langle\alpha|\alpha\rangle$$
   Igualando, temos que
   $$(\lambda - \lambda^*)\langle\alpha|\alpha\rangle = 0.$$
   Como o autovetor tem norma não-nula, $\langle\alpha|\alpha\rangle \neq 0$, concluímos que $\lambda = \lambda^*$, isto é, λ é real.

2. *Autovetores com autovalores distintos são ortogonais.*
   Prova: Sejam λ_1 e λ_2 dois autovalores distintos de $\hat{T}$, $\lambda_1 \neq \lambda_2$, ou seja,
   $$\begin{aligned}\hat{T}|\alpha_1\rangle &= \lambda_1|\alpha_1\rangle \\ \hat{T}|\alpha_2\rangle &= \lambda_2|\alpha_2\rangle.\end{aligned}$$
   Então
   $$\langle\alpha_2|\hat{T}|\alpha_1\rangle = \lambda_1\langle\alpha_2|\alpha_1\rangle.$$
   Usando o fato de $\hat{T}$ ser um operador hermiteano para calcular esse mesmo elemento de matriz, achamos que
   $$\langle\alpha_2|\hat{T}|\alpha_1\rangle = \langle\alpha_1|\hat{T}^\dagger|\alpha_2\rangle^* = \langle\alpha_1|\hat{T}|\alpha_2\rangle^* = \lambda_2\langle\alpha_1|\alpha_2\rangle^* = \lambda_2\langle\alpha_2|\alpha_1\rangle$$

Igualando, temos que

$$(\lambda_2 - \lambda_1)\langle\alpha_2|\alpha_1\rangle = 0.$$

Como $\lambda_1 \neq \lambda_2$ concluimos que os autovetores são ortogonais,

$$\langle\alpha_2|\alpha_1\rangle = 0.$$

3. Resolução da equação de autovalores.
   Para resolver a equação de autovalores

$$\hat{T}|\alpha\rangle = \lambda|\alpha\rangle.$$

temos que determinar a representação do operador hermiteano, $\hat{T}$, numa dada base $\{|e_i\rangle\}$

$$\hat{T}|e_i\rangle = \sum_j T_{ji}|e_j\rangle,$$

com

$$T_{ji} = \langle e_j|\hat{T}|e_i\rangle.$$

Expandindo os autovetores nessa mesma base, $\{|e_i\rangle\}$,

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i|e_i\rangle,$$

podemos calcular facilmente

$$\hat{T}|\alpha\rangle = \sum_i c_i\hat{T}|e_i\rangle = \sum_{i,j} c_i T_{ji}|e_j\rangle$$

e

$$\lambda|\alpha\rangle = \sum_j \lambda c_j|e_j\rangle.$$

Igualando, vemos que a equação de autovalores fica igual a,

$$\sum_i T_{ji}c_i = \lambda c_j$$

ou, na forma matricial

$$Tc = \lambda c.$$

Assim reduzimos o problema de achar os autovalores e autovetores de um operador hermiteano ao problema de achar os autovalores e autovetores de uma matriz hermiteana, a representação do operador numa dada base. Os autovalores dessa matriz são os autovalores do operador e os autovetores são as componentes da expansão do autovetor nessa mesma base.

4. Cálculo dos autovalores. Equação característica.
   A equação de autovalores é um sistema de n equações lineares homogêneas acopladas

$$\sum_i (T_{ji} - \delta_{ji})c_i = 0$$

que tem solução somente se o determinante das incógnitas é nulo

$$\det(T - \lambda 1) = 0$$

onde 1 é a matriz unidade de ordem n.

Calculando o determinante, chegamos numa equação algébrica de ordem n em λ, chamada de **equação característica** para os autovalores. O fato da matriz ser hermiteana garante que ela tem n raizes reais incluindo a multiplicidade. Para cada raiz, resolvemos o sistema de equações lineares acopladas para achar as componentes dos autovetores.

5. *Os autovetores de um operador hermiteano formam uma base no espaço dos vetores de estado.*
Devemos distinguir dois casos :
Caso (i): Os autovalores são distintos. Nesse caso vamos destacar duas propriedades. Uma, que os autovetores são ortogonais. A outra que, nesse caso, existe uma relação biunívoca entre autovetor e autovalor, o que permite rotular o autovetor pelo correspondente autovalor,

$$\hat{T}|\lambda_i\rangle = \lambda_i|\lambda_i\rangle,$$

$$\langle\lambda_j|\lambda_i\rangle = \delta_{ji}.$$

Caso (ii): Existe degenerescência.
A degenerescência ocorre quando existem raízes com multiplicidade diferente de 1, por exemplo, o autovalor λ_i tem multiplicidade d_i , isto é, o autovalor λ_i tem degenerescência igual a d_i.

O fato da matriz ser hermiteana garante que no subespaço degenerado existe d_i vetores linearmente independentes que podem ser ortogonalizados, por exemplo, pelo método de Gram-Schmidt.

Diferente do caso anterior, não existe uma relação biunívoca entre autovetor e autovalor, e precisamos outro rótulo para selecionar um entre os d_i autovetores degenerados. Um exemplo de uma possível escolha seria $\{|\lambda_i, \tau_{ik}\rangle\}$, $k = 1, \ldots, d_i$ com d_i sendo a ordem da degenerescência do autovalor λ_i

$$\hat{T}|\lambda_i, \tau_{ik}\rangle = \lambda_i|\lambda_i, \tau_{ik}\rangle$$

$$\langle\lambda_i, \tau_{ik}|\lambda_j, \tau_{jl}\rangle = \delta_{ij}\delta_{kl}.$$

6. Diagonalização.
Uma vez resolvida a equação de autovalores, terminamos com duas bases no espaço dos vetores de estado: a base escolhida para resolver a equação de autovalores e a base dos autovetores do operador hermiteano $\hat{T}$. Como discutimos anteriormente, as duas bases estão relacionadas por uma transformação unitária,

$$|\alpha_k\rangle = \hat{S}|e_k\rangle$$

onde o índice k estabelece uma ordenação do conjunto dos autovetores de $\hat{T}$.

Os elementos da matriz S são determinados pelas componentes da expansão dos autovetores na base $\{|e_i\rangle\}$,

$$|\alpha_k\rangle = \sum_j |e_j\rangle S_{jk}$$

$$|\alpha_k\rangle = \sum_j |e_j\rangle c_j^{(k))}$$

Comparando, vemos que os elementos da k-ésima coluna da matriz S são as componentes da expansão do k-ésimo autovetor na base $\{|e_j\rangle\}$, $S_{jk} = c_j^{(k)}$. S gera uma transformação unitária que diagonaliza T:

$$\lambda = S^\dagger T S$$

onde λ é uma matriz diagonal cujos elementos da diagonal são os autovalores de $\hat{T}$, $\lambda_{ij} = \lambda_i\delta_{ij}$.

5 Equação de Schrödinger dependente do tempo. Estados estacionários.

(a) O vetor de estado do sistema no instante t é determinado resolvendo-se a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle$$

dado o vetor de estado no instante inicial $|\psi(t_0)\rangle$, onde $\hat{H}$ é o operador hamiltoniana do sistema.

(b) Os estados estacionários são caracterizados pela propriedade da dependência temporal de $|\psi(t)\rangle$ ser da forma

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}|\psi\rangle$$

A condição para que $|\psi(t)\rangle$ seja uma solução da equação de Schrödinger dependente do tempo é $|\psi\rangle$ ser uma solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle.$$

(c) A equação de Schrödinger independente do tempo é uma equação de autovalores para o operador hamiltoniana $\hat{H}$, o estado estacionário $|\psi\rangle$ é o autovetor e E é o autovalor.

(d) Os autovalores de $\hat{H}$ são os níveis de energia do sistema.

(e) A equação de autovalores fornece uma coleção de soluções $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \ldots, |\psi_n\rangle$ associada as energias $E_1, E_2, \ldots, E_n$ caso exista, incluindo a multiplicidade. Essa coleção de autovetores de $\hat{H}$ formam uma base no espaço dos vetores de estado.

(f) A solução mais geral da equação de Schrödinger dependente do tempo pode ser escrita como uma combinação linear dos estados estacionários

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t_0)}|\psi_n\rangle$$

onde os coeficientes c_n são os coeficientes da expansão do estado inicial na base de estados estacionários

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n|\psi_n\rangle$$

com

$$c_n = \langle\psi_n|\psi(t_0)\rangle.$$

6 Princípio da incerteza

6.1 Valor médio e dispersão das medidas de um observável

Valor médio

Se o sistema está no estado $|\psi\rangle$, a probabilidade de numa medida do observável $\hat{A}$ acharmos o valor a_i, é dado pelo módulo ao quadrado do produto escalar de $|\psi\rangle$ com o autovetor de $\hat{A}$ com autovalor a_1,

$$p(a_i, \psi) = |\langle a_i|\psi\rangle|^2.$$

Por definição o valor médio das medidas de um observável $\hat{A}$ se o sistema está no estado $|\psi\rangle$ é dado por

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_i a_i p(a_i, \psi) = \sum_i a_i |\langle a_i|\psi\rangle|^2.$$

Como os autovetores de $\hat{A}$ formam uma base, $|\psi\rangle$ pode ser escrito como uma combinação linear dos autovetores de $\hat{A}$,

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i|a_i\rangle$$

com

$$c_i = \langle a_i|\psi\rangle.$$

Então

$$\hat{A}|\psi\rangle = \sum_i c_i\hat{A}|a_i\rangle = \sum_i a_i\langle a_i|\psi\rangle|a_i\rangle$$

e

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \sum_i a_i \langle a_i|\psi\rangle\langle\psi|a_i\rangle = \sum_i a_i \langle a_i|\psi\rangle\langle a_i|\psi\rangle^* = \sum_i a_i |\langle a_i|\psi\rangle|^2.$$

Assim, o valor médio das medidas de $\hat{A}$, se o sistema está no estado $|\psi\rangle$ é igual a

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle.$$

Dispersão das medidas de $\hat{A}$

Por definição a dispersão das medidas de $\hat{A}$ é dada por

$$\sigma_A^2 = \sum_i (a_i - \langle\hat{A}\rangle)^2 p(a_i, \psi).$$

Como

$$(a_i - \langle\hat{A}\rangle)^2 = a_i^2 - 2a_i\langle\hat{A}\rangle + \langle\hat{A}\rangle^2$$

a dispersão fica igual a

$$\sigma_A^2 = \sum_i (a_i^2 - 2a_i\langle\hat{A}\rangle + \langle\hat{A}\rangle^2) p(a_i, \psi).$$

Dado que

$$\sum_i p(a_i, \psi) = \langle\psi|\psi\rangle = 1,$$

$$\sum_i a_i p(a_i, \psi) = \langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle,$$

$$\sum_i a_i^2 p(a_i, \psi) = \langle\hat{A}^2\rangle = \langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle$$

onde a última relação é facilmente deduzida se lembrarmos que

$$\hat{A}^2|a_i\rangle = a_i^2|a_i\rangle.$$

chegamos a concluão que a dispersão é dada pelo valor médio de $\hat{A}^2$ menos o valor médio de $\hat{A}$ ao quadrado

$$\sigma_A^2 = \langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^2$$

ou uma expressão equivalente

$$\sigma_A^2 = \langle\psi|(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)^2|\psi\rangle.$$

A igualdade dessas duas expressões segue imediatamente de:

$$(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)^2 = \hat{A}^2 - 2\hat{A}\langle\hat{A}\rangle + \langle\hat{A}\rangle^2.$$

Como o valor médio de um operador hermiteano é um número real,

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle^* = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^*,$$

podemos concluir que a última expressão de σ_A^2 é a norma ao quadrado do vetor de estado $|\alpha\rangle = (\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)|\psi\rangle$:

$$\sigma_A^2 = \langle\alpha|\alpha\rangle.$$

Vemos então que a dispersão se anula se e somente se $|\alpha\rangle$ é o vetor nulo, $|\alpha\rangle = |\otimes\rangle$,

$$(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)|\psi\rangle = |\otimes\rangle$$

ou

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

isto é, $|\psi\rangle$ é um autovetor de $\hat{A}$ com autovalor $\langle\hat{A}\rangle$.

6.2 Princípio da incerteza

Vamos demonstrar que se $\hat{A}$ e $\hat{B}$ são dois observáveis vale a relação de incerteza,

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \frac{1}{4} |\langle\psi|[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle|^2$$

onde$[\hat{A}, \hat{B}]$ é o comutador de $\hat{A}$ e $\hat{B}$:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Observáveis para os quais $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ são chamados de **observáveis incompatíveis**. Vemos então que, como existe um limite inferior para o produto das dispersões, elas não podem ser reduzidas independentemente. Por exemplo, se $\hat{A}, \hat{B}$ é um par de observáveis incompatíveis, quão mais precisas são as medidas de $\hat{A}$ mais imprecisas são as de $\hat{B}$. Por outro lado, observáveis para os quais $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ são chamados de **observáveis compatíveis**. Nesse caso não existe nenhuma restrição quanto a precisão das medidas desses dois observáveis.

6.3 Prova do princípio da incerteza

Para provar o princípio da incerteza vamos enunciar três lemas:

Lema 1 *Desigualdade de Schwarz:*

$$\langle\alpha|\alpha\rangle\langle\beta|\beta\rangle \geq |\langle\alpha|\beta\rangle|^2.$$

Prova: Seja $|\gamma\rangle = |\alpha\rangle + \lambda|\beta\rangle$. Então a norma de $|\gamma\rangle$ é dada por :

$$\langle\gamma|\gamma\rangle = \langle\alpha|\alpha\rangle + \lambda\langle\alpha|\beta\rangle + \lambda^*\langle\beta|\alpha\rangle + |\lambda|^2\langle\beta|\beta\rangle.$$

Se $\lambda = -\frac{\langle\beta|\alpha\rangle}{\langle\beta|\beta\rangle}$ a norma de$|\gamma\rangle$ fica igual a,

$$\begin{aligned} \langle\gamma|\gamma\rangle &= \langle\alpha|\alpha\rangle - \frac{|\langle\alpha|\beta\rangle|^2}{\langle\beta|\beta\rangle} \\ &= \frac{\langle\alpha|\alpha\rangle\langle\beta|\beta\rangle - |\langle\alpha|\beta\rangle|^2}{\langle\beta|\beta\rangle} \geq 0 \end{aligned}$$

portanto

$$\langle\alpha|\alpha\rangle\langle\beta|\beta\rangle \geq |\langle\alpha|\beta\rangle|^2.$$

A igualdade ocorre se $|\gamma\rangle = |\otimes\rangle$ ou $|\alpha\rangle = -\lambda|\beta\rangle$.

Lema 2 *O valor médio de um operador hermiteano é real.*

Prova:

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle^* = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^*$$

e portanto

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^*.$$

Lema 3 *O valor médio de um operador anti-hermiteano é puramente imaginário.*

Prova: Um operador anti-hermiteano é igual a menos o seu hermiteano conjugado,$\hat{A}^\dagger = -\hat{A}$

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle^* = -\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^*$$

portanto

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = -\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^*.$$