Física Quântica I / Mecânica Quântica

Ferramentas Matemáticas

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

Lição 4

Espaços vetoriais, notação de Dirac, vetor de estado, operadores

Espaços vetoriais e notação de Dirac

- Notação de Dirac: kets
- Independência linear
- Subespaços vetoriais

Espaço dual e produto interno

- Notação de Dirac: bras
- Produto interno
- Projeção na base e componentes

O vetor de estado em MQ

- Vetor de estado numa base discreta
- Vetor de estado numa base contínua

Operadores lineares

- Definições e propriedades
- Ação nos vetores de base
- Projetores

Um espaço vetorial $\mathbb{V}$ é uma coleção de entidades, designadas vetores,

$$|1\rangle,\ |2\rangle,\ \ldots,\ |n\rangle$$

para as quais:

1. Está definida uma regra de soma de qualquer par, e $|V\rangle + |W\rangle \in \mathbb{V}$;
2. Está definida uma regra de multiplicação por escalares: $a|V\rangle$;
3. Qualquer destas operações resulta num membro de $\mathbb{V}$: $a|V\rangle + b|W\rangle \in \mathbb{V}$;
4. Multiplicação por escalares é distributiva: $(a+b)|V\rangle = a|V\rangle + b|V\rangle$;
5. Multiplicação por escalares é associativa: $a(b|V\rangle) = ab|V\rangle$;
6. A adição é comutativa e associativa;
7. Existe um vetor nulo $|0\rangle$, tal que $|V\rangle + |0\rangle = |V\rangle$;
8. Para todo o $|V\rangle$ existe um inverso relativamente à adição $|-V\rangle$, tal que $|-V\rangle + |V\rangle = |0\rangle$.

O nosso interesse será em espaços vetoriais definidos sobre o corpo dos números complexos:

i.e., as constantes/escalares $\in \mathbb{C}$

... e usaremos a notação $\mathbb{V}(\mathbb{C})$ para designar tais espaços vetoriais.

Notação de Dirac: kets e bras

Repare-se que introduzimos a seguinte notação, atribuída a Paul Dirac, para os objetos (os vetores) que definem um espaço vetorial:

$$|1\rangle,\ |2\rangle,\ |3\rangle,\ \ldots$$

Esta coisa $|\cdots\rangle$ é designada por "ket"

Nota: apesar de usarmos o termo "vetor" para designar cada um destes objetos, em geral, eles não terão nada a ver com as "setas" que estamos habituados a associar com vetores em termos geométricos.

O que um "vetor" representa na prática, dependerá do significado atribuído ao espaço vetorial a que pertence.

Assim, passaremos a designá-los por **kets** e não tanto por "vetores".

Dependência e independência linear

Outros detalhes importantes sobre as entidades que "habitam" em $\mathbb{V}$:

- Independência linear: o conjunto
$$|1\rangle,\ |2\rangle,\ \ldots,\ |p\rangle$$
é linearmente independente (LI) se, e só se,
$$\sum_{i=1}^{p} a_i|i\rangle = |0\rangle \qquad \Rightarrow \qquad a_i = 0 \quad (\text{para todo o } i)$$

- A dimensão n do espaço $\mathbb{V}$ é determinada pelo máximo número de vetores LI que o espaço pode acomodar. Usaremos a notação $\mathbb{V}^n(\mathbb{C})$ para especificar essa dimensão.

- Qualquer conjunto de n vetores LI constitui uma base para $\mathbb{V}^n(\mathbb{C})$.

- Qualquer vetor $|V\rangle \in \mathbb{V}^n$ pode se expresso como uma combinação linear de n vetores LI do mesmo espaço:
$$|V\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i|i\rangle, \qquad \text{onde} \qquad \sum_{i=1}^{n} a_i|i\rangle = |0\rangle \Rightarrow \{a_1 = a_2 = \cdots = a_n = 0\}.$$

- Os coeficientes v_i na expansão acima de $|V\rangle$ são chamados as componentes do vetor $|V\rangle$ na base $\{|i\rangle\}$.

A cada vetor $|V\rangle$ expresso numa base ortonormal $\{|i\rangle\}$,

$$|V\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i |i\rangle = v_1|1\rangle + v_2|2\rangle + \cdots + v_n|n\rangle,$$

associamos uma representação matricial que consiste na coluna de componentes:

$$|V\rangle \xrightarrow{\text{é representado por}} \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \quad \text{na base } \{|i\rangle\}$$

A adição e multiplicação por escalares fica então

$$|V\rangle + |W\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i|i\rangle + \sum_{i=1}^{n} w_i|i\rangle = \sum_{i=1}^{n} (v_i + w_i)|i\rangle \xrightarrow{\text{rep. matricial}} \begin{pmatrix} v_1 + w_1 \\ \vdots \\ v_n + w_n \end{pmatrix}$$

e

$$\alpha|V\rangle = \alpha\left(\sum_{i=1}^{n} v_i|i\rangle\right) = \sum_{i=1}^{n} \alpha\, v_i|i\rangle \xrightarrow{\text{rep. matricial}} \begin{pmatrix} \alpha\, v_1 \\ \vdots \\ \alpha\, v_n \end{pmatrix}$$

Subespaços vetoriais

Como um espaço vetorial $\mathbb{V}^n$ tem exatamente n kets LI,

$$|1\rangle,\ |2\rangle,\ \ldots,\ |n\rangle$$

então qualquer subconjunto destes kets,

$$|i_1\rangle,\ |i_2\rangle,\ \ldots,\ |i_p\rangle \qquad (p \leq n)$$

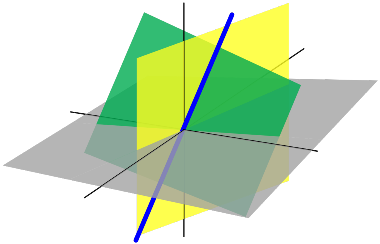
também cobre um espaço vetorial.

Esse espaço de menor dimensão é um subespaço de $\mathbb{V}^n$ com dimensão p.

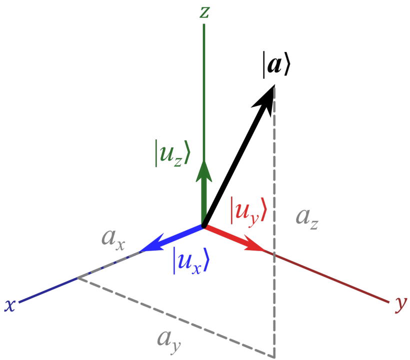
Exemplo familiar

No espaço Euclideano 3-dimensional

- qualquer plano é um subespaço com dim $=2$;
- qualquer linha é um subespaço com dim $=1$.



É fácil relembrar todas estas definições e propriedades por analogia com o que conhecemos bem do exemplo geométrico de um vetor num sistema de eixos Cartesiano.



$$|\boldsymbol{a}\rangle = a_x|\boldsymbol{u}_x\rangle + a_y|\boldsymbol{u}_y\rangle + a_z|\boldsymbol{u}_z\rangle$$

$$|\boldsymbol{a}\rangle \mapsto \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}, \quad \text{na base } \{|\boldsymbol{u}_x\rangle,\ |\boldsymbol{u}_y\rangle,\ |\boldsymbol{u}_z\rangle\}$$

Exemplos de espaços vetoriais

1. Vetores Cartesianos, claro!

$$|\boldsymbol{a}\rangle = a_x|\boldsymbol{u}_x\rangle + a_y|\boldsymbol{u}_y\rangle + a_z|\boldsymbol{u}_z\rangle, \quad \text{onde} \quad \{|\boldsymbol{u}_x\rangle, |\boldsymbol{u}_y\rangle, |\boldsymbol{u}_z\rangle\} \quad \text{é a base Cartesiana habitual}$$

2. Matrizes. Por exemplo:

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = a|1\rangle + b|2\rangle + c|3\rangle + d|4\rangle$$

onde a base pode ser escolhida como

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, |3\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, |4\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

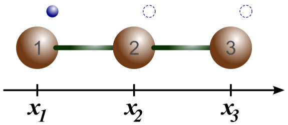
3. Funções definidas num intervalo $0 \leq x \leq L$ (expansão de Fourier):

$$|f(x)\rangle = \sum_{m=-\infty}^{\infty} f_m|m\rangle, \qquad \text{onde os “vetores” da base são } |m\rangle = e^{2\pi i m x/L}$$

Espaços vetoriais: porquê?

O espaço de estados de um sistema quântico

1. Em MQ, o estado de um sistema fisico é especificado através de um vetor/ket $|\psi\rangle$ definido num espaço vetorial linear, chamado espaço de estados.
2. A dimensão do espaço de estados é determinada pelo número de estados observáveis distintos do sistema.
3. Afirmações sobre a evolução e propriedades de um sistema, bem como previsões sobre o resultado de medições, requerem operações com, ou transformações do, vetor de estado no espaço de estados.



Possíveis átomos para o eletrão ocupar: $|1\rangle,\ |2\rangle,\ |3\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |i\rangle = \psi_1|1\rangle + \psi_2|2\rangle + \psi_3|3\rangle$$

O vetor $|\psi\rangle$ codifica toda a informação sobre o estado do sistema

Cada componente ψ_i está associada à probabilidade $|\psi_i|^2$ de encontrar o eletrão no átomo i.

Dado um espaço vetorial $\mathbb{V}$ com membros

$$|1\rangle, \; |2\rangle, \; |3\rangle, \; \ldots$$

associamos um espaço dual designado $\mathbb{V}^\dagger$.

Os membros de $\mathbb{V}^\dagger$ serão representados como

$$\langle 1|, \; \langle 2|, \; \langle 3|, \; \ldots$$

Esta coisa $\langle \cdots |$ é designada por “bra”

Os pontos essenciais são:

1. A cada ket de $\mathbb{V}$ corresponde um bra em $\mathbb{V}^\dagger$: $\quad |V\rangle \leftrightarrow \langle V|$;
2. O espaço dual $\mathbb{V}^\dagger$ é um espaço vetorial;
3. O bra $\langle V|$ associado ao ket $|V\rangle$ é o seu conjugado Hermítico.

Conversão de kets em bras e vice-versa

Segundo a definição baseada na conjugação Hermítica, partindo de um ket $|V\rangle$

$$|V\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i |i\rangle = v_1|1\rangle + v_2|2\rangle + \cdots + v_n|n\rangle$$

obtemos o bra associado, $\langle V|$, da seguinte forma:

$$\langle V| \overset{\text{def.}}{=} \Big(|V\rangle\Big)^\dagger = \Big(\sum_{i=1}^{n} v_i|i\rangle\Big)^\dagger = \sum_{i=1}^{n} \langle i|\, v_i^* = v_1^*\,\langle 1| + v_2^*\,\langle 2| + \cdots + v_n^*\,\langle n|$$

Por exemplo, suponhamos que num espaço $\mathbb{V}^3$ temos

$$|V\rangle = 3|1\rangle + (1+2i)|2\rangle + e^{i\sqrt{2}\pi}|3\rangle.$$

Seguindo as instruções acima

$$\begin{aligned}\langle V| \overset{\text{def.}}{=} \Big(|V\rangle\Big)^\dagger &= \big[3|1\rangle\big]^\dagger + \big[(1+2i)|2\rangle\big]^\dagger + \big[e^{i\sqrt{2}\pi}|3\rangle\big]^\dagger \\ &= \langle 1|3 + \langle 2|(1-2i) + \langle 3|e^{-i\sqrt{2}\pi}\end{aligned}$$

Representação matricial dos bras

Uma vez que $\mathbb{V}^\dagger$ é um espaço vetorial, é possível identificar um conjunto de bras $\{\langle 1|, \ldots, \langle n|\}$ LI que o cobrem — ou seja, uma base do espaço dual:

$$\langle W| = \sum_{i=1}^{n} w_i \, \langle i| = w_1 \, \langle 1| + w_2 \, \langle 2| + \cdots + w_n \, \langle n|$$

Cada vetor $\langle V|$ de $\mathbb{V}^\dagger$ é representado por uma matriz linha contendo as componentes na base escolhida:

$$\langle W| \quad \longmapsto \quad \begin{pmatrix} w_1 & * & w_2^* & \cdots & w_n^* \end{pmatrix}, \qquad \text{na base } \{\langle i|\}$$

Em particular, se

$$|V\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i |i\rangle \quad \mapsto \quad \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix}, \qquad \text{então} \qquad \langle V| = \sum_{i=1}^{n} \langle i| v_i^* \quad \mapsto \quad \begin{pmatrix} v_1^* & v_2^* & \cdots & v_n^* \end{pmatrix}$$

o que não deverá surpreender porque $\langle V|$ é o conjugado Hermítico (transposto + conjugado) de $|V\rangle$:

$$|V\rangle \;\mapsto\; \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{transpor}} \begin{pmatrix} v_1 & v_2 & \cdots & v_n \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{conjugar}} \begin{pmatrix} v_1^* & v_2^* & \cdots & v_n^* \end{pmatrix} \;\mapsto\; \langle V|$$

Produto interno: a utilidade prática dos bras

Dados dois kets $|A\rangle$ e $|B\rangle$ num espaço $\mathbb{V}^n(\mathbb{C})$

$$|A\rangle = \sum_{i=1}^{n} a_i |i\rangle, \qquad |B\rangle = \sum_{i=1}^{n} b_i |i\rangle$$

define-se o seu produto interno como

$$\langle A|B\rangle = \sum_{i,j}^{n} a_i^* b_j \langle i|j\rangle \qquad \text{(um número } \in \mathbb{C})$$

Obedece aos axiomas (regras) seguintes:

- $\langle A|A\rangle \geq 0$ (norma positiva)
- $\langle 0|0\rangle = 0$
- $\langle A|B\rangle = \langle B|A\rangle^*$ (a ordem não é arbitrária!)
- $\langle A|\Big(u|W\rangle + v|V\rangle\Big) = u\langle A|W\rangle + v\langle A|V\rangle$ (linearidade)

É sempre possível obter uma base ortonormal (Gram-Schmidt), na qual

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$$

Numa base ortonormal o produto interno reduz-se então à soma

$$\langle A|B\rangle \overset{\text{def.}}{=} \sum_{i,j}^{n} a_i^* b_j \langle i|j\rangle \overset{\text{ortonormal}}{=} \sum_{i,j}^{n} a_i^* b_j \delta_{ij} = \sum_{i}^{n} a_i^* b_i \qquad \text{(efetivamente um número } \mathbb{C})$$

Normalização

A norma de um vetor é particularmente simples de calcular

$$|A|^2 \overset{\text{def.}}{=} \langle A|A\rangle = \sum_k a_k^* a_k = \sum_k |a_k|^2$$

Por exemplo, suponhamos que a base $\{|1\rangle, |2\rangle\}$ é ortonormal, e que

$$|A\rangle = 1|1\rangle + i|2\rangle, \qquad |B\rangle = 2|1\rangle + 3|2\rangle$$

Seguindo a definição acima, a norma de cada um é:

$$\langle A|B\rangle = (1 \times 2) + (-i \times 3) = 2 - 3i, \qquad |A|^2 = 1^2 + |i|^2 = 2, \qquad |B|^2 = 2^2 + 3^2 = 13$$

Sempre que necessário, qualquer vetor $|V\rangle$ é facilmente normalizado à unidade:

$$|V\rangle \xrightarrow{\text{depois de normalizado}} |\tilde{V}\rangle = \frac{1}{|V|}|V\rangle$$

porque

$$\langle \tilde{V}|\tilde{V}\rangle = \left(\langle V|\frac{1}{|V|}\right)\left(\frac{1}{|V|}|V\rangle\right) = \frac{\langle V|V\rangle}{|V|^2} = \frac{|V|^2}{|V|^2} = 1$$

Numa base ortonormal, o vetor normalizado $|\tilde{V}\rangle$ é explicitamente:

$$\text{dado} \quad |V\rangle = \sum_k v_k|k\rangle \qquad \xrightarrow{\text{normalização}} \qquad |\tilde{V}\rangle = \frac{1}{|V|}|V\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_k |v_k|^2}} \sum_k v_k|k\rangle$$

Produto interno como um produto de matrizes

Relembremos a representação matricial de kets e bras:

$$|V\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i |i\rangle \quad \mapsto \quad \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{bmatrix}, \qquad \langle W| = \sum_{i=1}^{n} w_i^* \langle i| \quad \mapsto \quad \begin{bmatrix} w_1^* & w_2^* & \cdots & w_n^* \end{bmatrix}$$

O produto interno $\langle W|V\rangle$ corresponde ao produto matricial

$$\langle W|V\rangle = \begin{bmatrix} w_1^* & w_2^* & \cdots & w_n^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{bmatrix} = \sum_i w_i^* v_i \quad \checkmark$$

Numa base onde $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$, o produto interno $\langle W|V\rangle$ pode obter-se através do produto das matrizes linha e coluna que representam $\langle W|$ e $|V\rangle$ nessa base.

Extrair componentes de um vetor numa base ortonormal

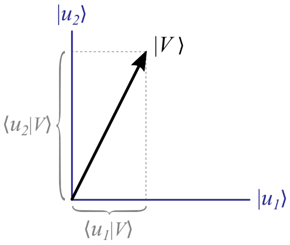
Se $|V\rangle$ for expresso numa base ortonormal:

$$|V\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i |i\rangle$$

notemos que, para um qualquer vetor de base $|k\rangle$:

$$\langle k|V\rangle = \langle k| \left(\sum_{i=1}^{n} v_i |i\rangle \right) = \sum_{i=1}^{n} v_i \langle k|i\rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{n} v_i \delta_{ki} = v_k$$



A componente v_k de $|V\rangle$ é nada mais do que a projeção de $|V\rangle$ no vetor de base $|k\rangle$:

$$|V\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i |i\rangle \qquad \Rightarrow \qquad v_k = \langle k|V\rangle$$

Genericamente, podemos então obter a seguinte identidade:

$$|V\rangle = \sum_i v_i |i\rangle = \sum_i \langle i|V\rangle \, |i\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|V\rangle = \left(\sum_i |i\rangle\langle i| \right) |V\rangle \quad \longrightarrow \quad \sum_i |i\rangle\langle i| = \mathbf{1} \quad (!)$$

- Um espaço vetorial $\mathbb{V}$ consiste numa coleção (infinita) de objetos

$$|A\rangle,\ |B\rangle,\ \ldots,\ |R\rangle,\ \ldots$$

com regras para adição, etc.

- A cada ket de $\mathbb{V}$ corresponde um bra

$$\langle A|,\ \langle B|,\ \ldots,\ \langle R|,\ \ldots$$

- O bra dual do ket $|V\rangle$ obtém-se por conjugação Hermítica:

$$\langle V| \equiv \big(|V\rangle\big)^\dagger$$

- Em $\mathbb{V}^n$ podemos sempre identificar n vetores mutuamente ortogonais:

$$|1\rangle,\ |2\rangle,\ \ldots,\ |n\rangle \qquad \text{(basis vectors)}$$

- Portanto, qualquer ket em $\mathbb{V}^v$ pode escrever-se

$$|V\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i|i\rangle = \sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i|V\rangle$$

- O produto interno é definido (base ortonormal):

$$\langle V|W\rangle = \sum_{i=1}^{n} v_i^* w_i \qquad \text{(número } \mathbb{C}\text{)}$$

- O produto interno depende da ordem dos termos:

$$\langle W|V\rangle = \langle V|W\rangle^* \neq \langle V|W\rangle$$

- Kets e bras podem ser representados pelas matrizes

$$|V\rangle \mapsto \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad \langle V| \mapsto \begin{bmatrix} v_1^* & v_2^* & \cdots \end{bmatrix}$$

- Representação matricial do produto interno:

$$\langle V|W\rangle = \begin{pmatrix} v_1^* & v_2^* & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

O vetor de estado $|\psi\rangle$

Vetor de estado: um primeiro examplo

O que pretendemos descrever (neste exemplo)

- Um eletrão pode ocupar um de 3 átomos numa molécula;
- Como caraterizar o estado deste eletrão?

Definir uma base de estados

- Possibilidades observáveis para a "posição" ($\mathcal{X}$) do eletrão:

$$\underset{\substack{\uparrow\\ \text{grandeza física}}}{\mathcal{X}} \xrightarrow{\text{possibilidades}} \{x_1, x_2, x_3\}$$

- Imediatamente após uma medição de $\mathcal{X}$, o estado fica precisamente determinado no que se refere à posição:

$$\underset{\substack{\uparrow\\ \text{meço}}}{\mathcal{X}} \xrightarrow{\text{obtenho } x_i} \underset{\substack{\uparrow\\ \text{logo após essa medição}}}{|\psi\rangle = |x_i\rangle}$$

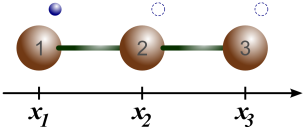
- O conj. de resultados distintos (não degenerados) deste processo define uma base ortonormal natural para $\mathcal{X}$:

base natural: $\{\ |x_1\rangle, |x_2\rangle, |x_3\rangle\ \}$ (dimensão=3)

- Mas, em geral, o vetor de estado será uma combinação linear dessas possibilidades observáveis:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{3} \psi_i |x_i\rangle = \psi_1|x_1\rangle + \psi_2|x_2\rangle + \psi_3|x_3\rangle$$

Um sistema de 3 estados



$|x_i\rangle$ representa o e^- no átomo i

Sobreposição linear!

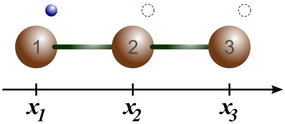
Não apenas $|x_i\rangle$ individualmente, mas qualquer combin. linear deles representa um possível estado do sistema!

Vetor de estado de um sistema físico

Traduzindo:

- o conjunto de todos os possíveis estados do sistema define um espaço vetorial;
- uma base natural $\{|x_1\rangle, \ldots, |x_n\rangle\}$ para trabalhar nesse espaço é definida pelos resultados observáveis de uma qualquer grandeza física de interesse (ex. posição, energia, etc.);
- em qualquer instante o sistema é caraterizado pelo seu vetor de estado.

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{n} \psi_i |x_i\rangle = \psi_1 |x_1\rangle + \psi_2 |x_2\rangle + \cdots + \psi_n |x_n\rangle$$



As componentes do vetor de estado definem amplitudes de probabilidade

Se $|\psi\rangle$ estiver normalizado, os números $|\psi_i|^2 = |\langle x_i|\psi\rangle|^2$ correspondem à probabilidade de obter o resultado x_i numa medida da quantidade física $\mathcal{X}$.

Bases para um espectro contínuo: o aparecimento de funções de onda

Suponhamos, agora, que o eletrão pode ocupar um grande número de posições distintas.

Representação discreta da posição (idealização)

- Partícula pode agora ocupar N posições distintas;
- A base de estados é correspondentemente ampliada:

$$\{|x_1\rangle, |x_2\rangle, \ldots, |x_N\rangle\}$$

- Cada $|x_i\rangle$ representa um estado em que a posição é completamente definida (ie, não incerta).
- Expansão de um estado arbitrário:

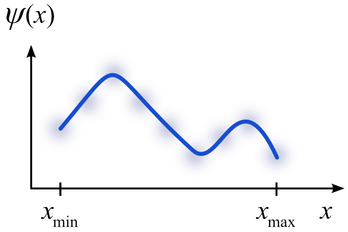
$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \psi_i |x_i\rangle$$

- Podemos igualmente escrever (notação):

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \psi(x_i)\, |x_i\rangle$$

- Onde, naturalmente,

$$\langle x_k|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \psi(x_i) \langle x_k|x_i\rangle = \sum_{i=1}^{N} \psi(x_i) \delta_{ki} = \psi(x_k)$$



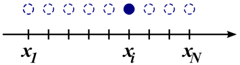
Amplitude $\psi_k \equiv \psi(x_k)$

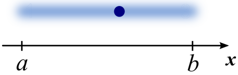
$$\psi(x_k) \equiv \langle x_k|\psi\rangle$$

- amplitude de probab. na posição x_k.
- projeção de $|\psi\rangle$ em $|x_k\rangle$;
- é uma função de x_k.

Função de onda

$$\psi(x_k) \xrightarrow{\text{espaço contínuo}} \psi(x)$$





I. Numa base discreta: $x \in \{0, \ldots, L\}$

- Ortogonalidade da base:

$$\langle x_m | x_n \rangle = \delta_{mn}$$

- Espansão do vetor de estado:

$$|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |x_n\rangle, \quad \psi_k = \langle x_k | \psi \rangle$$

- Relation de fecho (EN: closure):

$$\sum_n |x_n\rangle\langle x_n| = \mathbf{1}$$

- Produto interno:

$$|\psi_1\rangle = \sum_n a_n |x_n\rangle, \quad |\psi_2\rangle = \sum_n b_n |x_n\rangle$$

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \sum_n a_n^* b_n$$

- Normalização:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |\psi_n|^2 = 1$$

II. Numa base contínua: $a \leq x \leq b$

- Ortogonalidade da base:

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x') \quad \text{(função delta de Dirac)}$$

- Expansão do vetor de estado:

$$|\psi\rangle = \int_a^b dx\, \psi(x)\, |x\rangle, \quad \psi(x') = \langle x' | \psi \rangle$$

- Relação de fecho:

$$\int_a^b dx\, |x\rangle\langle x| = \mathbf{1}$$

- Produto interno:

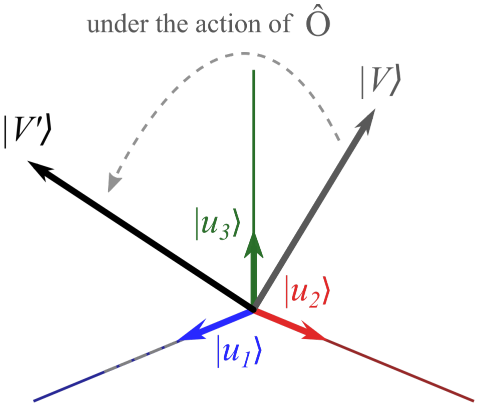
$$|\psi_1\rangle = \int_a^b dx\, f(x) |x\rangle, \; |\psi_2\rangle = \int_a^b dx\, g(x) |x\rangle$$

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int_a^b dx\, f(x)^* g(x)$$

- Normalização:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_a^b dx\, |\psi(x)|^2 = 1$$

Operadores $\hat{\square}$



Operadores lineares

- Objetos que realizam transformações de um vetor $|V\rangle$ noutro $|V'\rangle$.
- Apenas nos interessam operadores em que $|V'\rangle$ "vive" no mesmo espaço.
- Em MQ, quantidades físicas são descritas por um operador no espaço de estados.

Operadores lineares: definições

Notação

Operadores são escritos com um símbolo circunflexo. Por exemplo: $\hat{\mathrm{A}}$.
(o "$\wedge$" relembra-nos que se trata de um operador)

Atuando com um operador num ket (ou bra) obtemos um novo ket (ou bra):

$$\hat{\Omega}|V\rangle = |V'\rangle \qquad \text{ou} \qquad \langle V|\hat{\Gamma} = \langle V'|$$

Operadores lineares obedecem às seguintes regras/propriedades:

$$\hat{\Omega}\alpha|V\rangle = \alpha\,\hat{\Omega}|V\rangle \qquad (\alpha \text{ um número } \in \mathbb{C})$$

$$\hat{\Omega}\big(\alpha|V\rangle + \beta|W\rangle\big) = \alpha\,\hat{\Omega}|V\rangle + \beta\,\hat{\Omega}|W\rangle$$

$$\langle V|\alpha\,\hat{\Gamma} = \langle V|\hat{\Gamma}\,\alpha \qquad (\alpha \text{ um número } \in \mathbb{C})$$

$$\Big(\alpha\langle V| + \beta\langle W|\Big)\hat{\Gamma} = \alpha\,\langle V|\hat{\Gamma} + \beta\,\langle W|\hat{\Gamma}$$

Como $\hat{\Omega}|V\rangle$ é um outro ket $|V'\rangle$ no mesmo espaço, o bra correspondente obtém-se facilmente:

$$|V'\rangle = \hat{\Omega}|V\rangle \quad \longrightarrow \quad \langle V'| \overset{\text{def}}{\equiv} (|V'\rangle)^\dagger = \Big(\hat{\Omega}|V\rangle\Big)^\dagger = (|V\rangle)^\dagger\,\Big(\hat{\Omega}\Big)^\dagger = \langle V|\hat{\Omega}^\dagger$$

O operador $\hat{\Omega}^\dagger$ é o conjugado Hermítico de $\hat{\Omega}$.

É frequente encontrar (ex., Zetilli) a notação adicional equivalente:

$$|\hat{\Omega}V\rangle \equiv \hat{\Omega}|V\rangle \qquad \text{e} \qquad \langle\hat{\Omega}V| \equiv \langle V|\hat{\Omega}^\dagger \qquad \text{(note-se a diferença entre bra e ket)}$$

1. A posição de constantes (números) é irrelevante:

$$\left(\alpha\hat{\Omega}\right)|\psi\rangle = \left(\hat{\Omega}\alpha\right)|\psi\rangle = \alpha\left(\hat{\Omega}|\psi\rangle\right) = \alpha\hat{\Omega}|\psi\rangle, \qquad \alpha \in \mathbb{C}$$

2. Uma sequência de transformações ($\hat{\mathrm{A}}$ seguido de $\hat{\mathrm{B}}$) é descrita pelo produto dos operadores correspondentes na mesma ordem da direita para a esquerda:

$$\hat{\mathrm{B}}\left(\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle\right) = \left(\hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}\right)|\psi\rangle = \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle \qquad (A \text{ atua primeiro no ket!})$$

3. Em geral,

$$\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}|\psi\rangle \neq \hat{\mathrm{B}}\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle \qquad \Leftrightarrow \qquad [\hat{\mathrm{A}},\, \hat{\mathrm{B}}] \neq 0$$

(se a ordem for irrelevante, $[\hat{\mathrm{A}},\, \hat{\mathrm{B}}] = 0$, e dizemos que $\hat{\mathrm{A}}$ e $\hat{\mathrm{B}}$ comutam)

4. A conjugação Hermítica de um produto é dada por

$$\left(\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}\ldots\hat{\mathrm{Z}}\right)^\dagger = \hat{\mathrm{Z}}^\dagger\ldots\hat{\mathrm{B}}^\dagger\hat{\mathrm{A}}^\dagger \qquad \text{(ordem invertida!)}$$

Por exemplo, o bra $\langle\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}\psi|$ é dado por

$$\langle\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}\psi| \overset{\text{def}}{\equiv} |\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}\psi\rangle^\dagger \equiv \left(\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}|\psi\rangle\right)^\dagger = \langle\psi|\left(\hat{\mathrm{A}}\hat{\mathrm{B}}\right)^\dagger = \langle\psi|\hat{\mathrm{B}}^\dagger\hat{\mathrm{A}}^\dagger$$

5. Chama-se valor esperado de um operador no estado ψ ao produto interno

$$\langle\psi|\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle = \langle\psi|\left(\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle\right) = \left(\langle\psi|\hat{\mathrm{A}}\right)|\psi\rangle \qquad \text{(obviamente um número } \in \mathbb{C})$$

6. Se os dois vetores neste produto interno forem diferentes, designa-se elemento de matrix:

$$\langle\chi|\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle \equiv \langle\chi|\left(\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle\right) = \left(\langle\psi|\hat{\mathrm{A}}^\dagger|\chi\rangle\right)^* \qquad \text{(porquê?)}$$

Ação dos operadores nos vetores da base

Uma vez que os operadores que nos interessam são lineares:

$$|V\rangle = \sum_i v_i |i\rangle \qquad \longrightarrow \qquad \hat{\Omega}|V\rangle = \sum_i v_i \left(\hat{\Omega}|i\rangle\right) \qquad \text{onde} \qquad \hat{\Omega}|i\rangle \in \mathbb{V}$$

Definição de um operador através da sua ação na base

Uma forma de definir completamente um operador é especificando a sua ação sobre todos os vetores que definem a base do espaço vetorial de interesse.

Exemplo: recordemos a molécula com 3 átomos

Suponhamos que sabemos que um operador $\hat{\mathrm{O}}$ atua da seguinte forma nos vetores $\{|x_k\rangle\}$:

$$\hat{\mathrm{O}}|x_1\rangle = |x_2\rangle, \qquad \hat{\mathrm{O}}|x_2\rangle = |x_3\rangle, \qquad \hat{\mathrm{O}}|x_3\rangle = |x_1\rangle - 2|x_3\rangle$$

Então, para um vetor arbitrário expresso nesta base:

$$|V\rangle = \sum_{i=1}^{3} v_i |x_i\rangle \qquad \longrightarrow \qquad \hat{\mathrm{O}}|V\rangle = \sum_{i=1}^{3} v_i \hat{\mathrm{O}}|x_i\rangle = v_1\hat{\mathrm{O}}|x_1\rangle + v_2\hat{\mathrm{O}}|x_2\rangle + v_3\hat{\mathrm{O}}|x_3\rangle$$

aplicar as “regras” a cada: $\quad = v_1(\,|x_2\rangle\,) + v_2(\,|x_3\rangle\,) + v_3(\,|x_1\rangle - 2|x_3\rangle\,)$

agrupar e simplificar: $\quad = v_3|x_1\rangle + v_1|x_2\rangle + (v_2 - 2v_3)|x_3\rangle$

Exemplos de operadores simples

1. Identidade (faz nada) e o inverso (desfaz)

$$\hat{\mathbb{1}}|\psi\rangle = |\psi\rangle \qquad \hat{A}^{-1}\hat{A}|\psi\rangle = \hat{A}\hat{A}^{-1}|\psi\rangle = \hat{\mathbb{1}}|\psi\rangle = |\psi\rangle \qquad \text{(para qualquer } |\psi\rangle\text{)}$$

2. Projetores (utilidade prática de bras/kets):

$$|\psi\rangle = \sum_i^n \psi_i|i\rangle = \sum_i^n \langle i|\psi\rangle|i\rangle = \sum_i^n \Big(|i\rangle\langle i|\Big)|\psi\rangle = \left(\sum_i^n |i\rangle\langle i|\right)|\psi\rangle$$

claramente,

$$\sum_i^n |i\rangle\langle i| = \sum_i^n \hat{P}_i = \hat{\mathbb{1}} \qquad \text{(relação de fecho)}$$

e $\hat{P}_k \equiv |k\rangle\langle k|$ projeta qualquer vetor no ket de base $|k\rangle$:

$$\hat{P}_k|\psi\rangle = |k\rangle\langle k|\left(\sum_i \psi_i|i\rangle\right) = \sum_i \psi_i|k\rangle\langle k|i\rangle = \sum_i \psi_i|k\rangle\delta_{ki} = \psi_k|k\rangle$$

Em geral, se escolhermos $m \leq n$ membros da base que definem um subespaço $\mathbb{V}^m \subseteq \mathbb{V}^n$:

$$\hat{P}_{\{1,\dots,m\}} = \sum_{i=1}^m |i\rangle\langle i| \qquad \text{é designado o projetor nesse subespaço vetorial}$$

Projetores / operadores de projeção

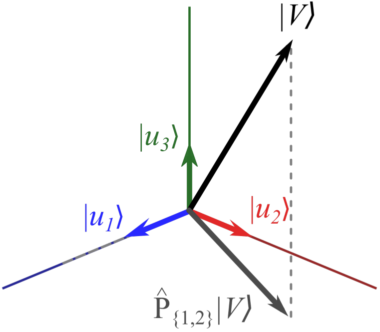
Numa base ortonormal, o operador

$$\hat{\mathrm{P}}_{\{1,\ldots,m\}} = \sum_{i=1}^{m} |i\rangle\langle i|$$

projeta no subespaço coberto pelos vetores

$$|1\rangle, \ldots, |m\rangle$$

(análogo a uma projeção geométrica)



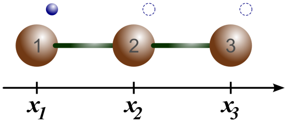
O exemplo mais simples de projeção: extrair uma componente

$$|\psi\rangle = \psi_1|1\rangle + \psi_2|2\rangle + \cdots + \psi_n|n\rangle$$

$$\hat{\mathrm{P}}_k|\psi\rangle \overset{\text{def}}{=} \Big(|k\rangle\langle k|\Big)\,|\psi\rangle$$

$$= \psi_1\,|k\rangle\langle k|1\rangle + \psi_2\,|k\rangle\langle k|2\rangle + \cdots + \psi_n\,|k\rangle\langle k|n\rangle$$

$$= \psi_k\,|k\rangle \qquad [\,\text{porque } \langle i|j\rangle = \delta_{ij}\,]$$



$|x_1\rangle$: representa o e$^-$ no átomo 1

$|x_2\rangle$: representa o e$^-$ no átomo 2

Examplo: voltando ao exemplo da molécula acima

Suponhamos que, num dado momento, se sabe que o estado do eletrão é dado por

$$|\psi\rangle = 2|1\rangle + 3i|2\rangle + |3\rangle$$

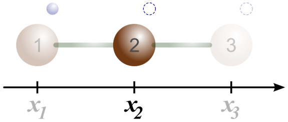
Um projetor simples é, por exemplo,

$$\hat{\mathrm{P}}_2 = |2\rangle\langle 2| \qquad \longrightarrow \qquad \hat{\mathrm{P}}_2|\psi\rangle = \Big(|2\rangle\langle 2|\Big)|\psi\rangle = \Big(\langle 2|\psi\rangle\Big)|2\rangle = 3i|2\rangle$$

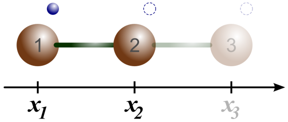
Um projetor mais abrangente poderia ser

$$\hat{\mathrm{P}}_{1,2} = |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| \qquad \longrightarrow \qquad \hat{\mathrm{P}}_{\{1,2\}}|\psi\rangle = 2|1\rangle + 3i|2\rangle$$

$\hat{\mathrm{P}}_2$:



$\hat{\mathrm{P}}_{1,2}$:



Notas importantes: bras, kets, bra-kets, e ket-bras

Para gravar permanentemente na memória ;-)

- Objetos da forma $\langle\chi|\psi\rangle$ representam produtos internos: ie., números$\in\mathbb{C}$.
- Objetos da forma $\langle\chi|\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle$ são casos particulares de produto interno (elementos de matriz).
- Objetos da forma $\langle\psi|\hat{\mathrm{A}}|\psi\rangle$ chamam-se valores esperados.
- $\langle\psi|\chi\rangle = \langle\chi|\psi\rangle^*$ (a ordem é relevante).
- Objetos da forma $|\chi\rangle\langle\psi|$ são operatores.
- $\left(|\chi\rangle\langle\psi|\right)^\dagger = |\psi\rangle\langle\chi|$
- Excetuando números, a ordem dos objetos é relevante e tem significado diferente!

$$(2+3i)\,\langle A|\,\hat{U}\,\hat{S}\,|V\rangle\langle V|\,\hat{H}^\dagger\,\hat{U}\,\hat{S}^\dagger\,|B\rangle\langle C|\,e^{3i}$$

Para obter o conjugado Hermítico de uma expressão genérica em notação de Dirac:

1. substituir as constantes pelo seu complexo conjugado;
2. trocar kets pelos bras correspondentes, e vice-versa;
3. substituir operadores pelos seus conjugados Hermíticos;
4. inverter a ordem de todos os objetos (a posição das constantes é indiferente).