

# Física Quântica I / Mecânica Quântica

Ferramentas Matemáticas

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

## Lição 5

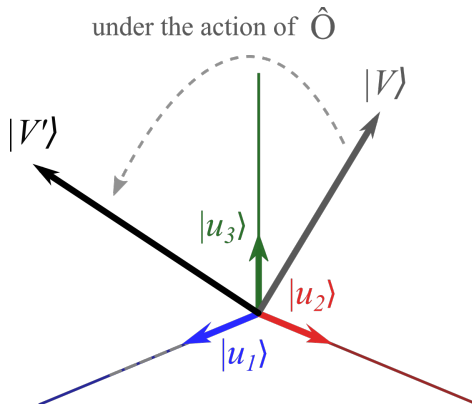
### Operadores lineares e sua representação

#### Operadores lineares

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

#### Representação matricial de operadores

- Operações envolvendo operadores
- Expansão de um operador em ket-bras
- Valores e vetores próprios de operadores
- Características dos operadores Hermíticos



## Operadores lineares

- Objetos que realizam transformações de um vetor  $|V\rangle$  noutra  $|V'\rangle$ .
- 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.

## Notação

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

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

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

**Operadores lineares** obedecem às seguintes regras/propriedades:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- ❶ A posição de constantes (números) é irrelevante:

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

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

$$\hat{B} (\hat{A} |\psi\rangle) = (\hat{B} \hat{A}) |\psi\rangle = \hat{B} \hat{A} |\psi\rangle \quad (A \text{ atua primeiro no ket!})$$

- ❸ Em geral,

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

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

- ❹ A conjugação Hermitica de um produto é dada por

$$(\hat{A} \hat{B} \dots \hat{Z})^\dagger = \hat{Z}^\dagger \dots \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \quad (\text{ordem invertida!})$$

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

$$\langle \hat{A} \hat{B} \psi | \stackrel{\text{def}}{=} |\hat{A} \hat{B} \psi\rangle^\dagger \equiv (\hat{A} \hat{B} |\psi\rangle)^\dagger = \langle \psi | (\hat{A} \hat{B})^\dagger = \langle \psi | \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$$

- ❺ Chama-se **valor esperado** de um operador no estado  $\psi$  ao produto interno

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

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

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

Uma vez que os operadores que nos interessam são lineares:

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

## 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  $\hat{O}$  atua da seguinte forma nos vetores  $\{|x_k\rangle\}$ :

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

Então, para um vetor arbitrário expresso nesta base:

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

$$\text{aplicar as "regras" a cada:} \quad = v_1 (|x_2\rangle) + v_2 (|x_3\rangle) + v_3 (|x_1\rangle - 2|x_3\rangle)$$

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

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

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

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

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

claramente,

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

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  $\mathbb{V}^m \subseteq \mathbb{V}^n$ :

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

## Projetores / operadores de projeção

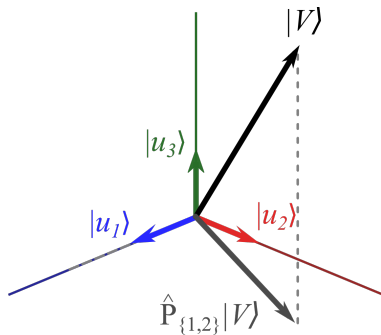
Numa base ortonormal, o operador

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

projeta no subespaço coberto pelos vetores

$$|1\rangle, \dots, |m\rangle$$

(análogo a uma projeção geométrica)



## O exemplo mais simples de projeção: extrair uma componente

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

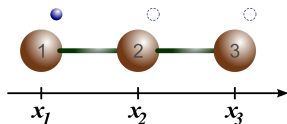
$$\hat{P}_k|\psi\rangle \stackrel{\text{def}}{=} (|k\rangle\langle k|)|\psi\rangle$$

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

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



## Ilustração da operação de projeção (II)



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

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

Exemplo: voltando ao exemplo da molécula acima

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

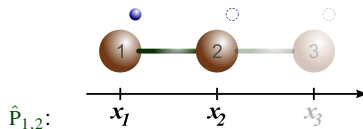
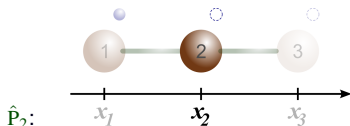
$$|\psi\rangle = 2|1\rangle + 3i|2\rangle + |3\rangle$$

Um projetor simples é, por exemplo,

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

Um projetor mais abrangente poderia ser

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



## Representação matricial de operadores

$$\hat{O} \mapsto \begin{bmatrix} o_{11} & o_{12} & \cdots \\ o_{21} & o_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

# Representação matricial da ação de um operador

Recordemos como podemos extrair as componentes de um qualquer ket genérico:

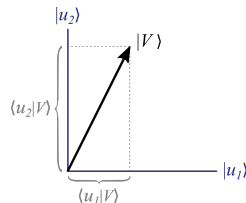
$$|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |u_i\rangle \quad \longrightarrow \quad \psi_i = \langle u_i | \psi \rangle$$

Quais serão então as componentes do (novo) ket  $\hat{\Omega}|\psi\rangle$ ?

$$\hat{\Omega}|\psi\rangle = \sum_j \psi_j \hat{\Omega}|u_j\rangle$$

$$\langle u_i | \hat{\Omega}|\psi\rangle = \sum_j \psi_j \langle u_i | \hat{\Omega} | u_j \rangle \quad (\text{um número } \mathbb{C}, \text{ certo?})$$

$$= \sum_j \Omega_{ij} \psi_j$$



Cada número  $\Omega_{ij} \equiv \langle u_i | \hat{\Omega} | u_j \rangle$  designa-se **elemento de matriz  $ij$  de  $\hat{\Omega}$**  na base  $\{ |u_i\rangle \}$ .

Mas, por definição

$$\text{se } \hat{\Omega}|\psi\rangle = |\psi'\rangle, \quad \text{então } \psi'_i = \langle u_i | \psi' \rangle = \langle u_i | \hat{\Omega} | \psi \rangle,$$

e, logo, as componentes do ket antes ( $\psi$ ) e após ( $\psi'$ ) a ação do operador  $\hat{\Omega}$  relacionam-se segundo

$$|\psi'\rangle = \hat{\Omega} |\psi\rangle \quad \xrightarrow{\text{é representado por}} \quad \begin{bmatrix} \psi'_1 \\ \psi'_2 \\ \vdots \\ \psi'_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Omega_{11} & \Omega_{12} & \cdots & \Omega_{1n} \\ \Omega_{21} & \Omega_{22} & \cdots & \Omega_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Omega_{n1} & \Omega_{n2} & \cdots & \Omega_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{bmatrix}$$

Uma vez que podemos representar qualquer operador como uma matriz,

$$\hat{\Omega} \quad \mapsto \quad \begin{bmatrix} \Omega_{11} & \cdots & \Omega_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Omega_{n1} & \cdots & \Omega_{nn} \end{bmatrix},$$

então resultam as seguintes propriedades:

- Um **produto de operadores** é representado pelo produto das matrizes respectivas:

$$\hat{C} = \hat{A} \hat{B} \quad \mapsto \quad \begin{bmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n1} & \cdots & c_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & \cdots & b_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{n1} & \cdots & b_{nn} \end{bmatrix}$$

- Uma **função de um operador** é representada pela função da matriz que o representa:

$$\text{seja} \quad \hat{T} = f(\hat{\Omega}) \quad \text{e} \quad \begin{cases} \hat{T} \xrightarrow{\text{matriz}} T \\ \hat{\Omega} \xrightarrow{\text{matriz}} \Omega \end{cases} \quad \text{então} \quad T = f(\Omega)$$

- **Elementos de matriz** e **valores esperados** correspondem a operações do tipo

$$\langle \psi | \hat{\Omega} | \chi \rangle = [\psi_1 \quad \cdots \quad \psi_n] \begin{bmatrix} \Omega_{11} & \cdots & \Omega_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Omega_{n1} & \cdots & \Omega_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_1 \\ \vdots \\ \chi_n \end{bmatrix}$$

Se os elementos de matriz de um operador  $\hat{\Omega}$  forem conhecidos numa base

$$\Omega_{ij} = \langle u_i | \hat{\Omega} | u_j \rangle,$$

ele pode ser representado por uma expansão da seguinte forma

$$\hat{\Omega} = \sum_{i,j=1}^n \Omega_{ij},$$

Vejamos porquê:

$$\begin{aligned}\hat{\Omega} &= \sum_{i,j=1}^n \Omega_{ij} |u_i\rangle \langle u_j| \\ \langle u_p | \hat{\Omega} | u_q \rangle &= \sum_{i,j=1}^n \Omega_{ij} \langle u_p | (|u_i\rangle \langle u_j|) | u_q \rangle = \sum_{i,j=1}^n \Omega_{ij} (\langle u_p | u_i \rangle) (\langle u_j | u_q \rangle) \\ \Omega_{pq} &= \sum_{i,j=1}^n \Omega_{ij} \delta_{pi} \delta_{jq} = \sum_j \Omega_{pj} \delta_{jq} = \Omega_{pq} \\ \Omega_{pq} &= \Omega_{pq} \quad (\checkmark)\end{aligned}$$

# Representação matricial e expansão em ket-bra

Qualquer operador pode representar-se em qualquer base ortonormal como

$$\hat{\Omega} = \sum_{i,j=1}^n \Omega_{ij} |u_i\rangle\langle u_j|$$

## Exemplo

Voltemos ao operador  $\hat{O}$  definido no exemplo anterior através de:

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

Os seus elementos de matriz são então, de acordo com a definição  $\Omega_{ij} \equiv \langle x_i | \hat{\Omega} | x_j \rangle$  os seguintes:

$$O_{11} = \langle x_1 | \hat{O} | x_1 \rangle = 0, \quad O_{21} = \langle x_2 | \hat{O} | x_1 \rangle = 1, \quad O_{31} = \langle x_3 | \hat{O} | x_1 \rangle = 0$$

$$O_{12} = \langle x_1 | \hat{O} | x_2 \rangle = 0, \quad O_{22} = \langle x_2 | \hat{O} | x_2 \rangle = 0, \quad O_{32} = \langle x_3 | \hat{O} | x_2 \rangle = 1$$

$$O_{13} = \langle x_1 | \hat{O} | x_3 \rangle = 1, \quad O_{23} = \langle x_2 | \hat{O} | x_3 \rangle = 0, \quad O_{33} = \langle x_3 | \hat{O} | x_3 \rangle = -2$$

Logo, a matriz que o representa é

$$\hat{O} \mapsto \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 \end{bmatrix}, \quad \text{na base } \{|x_1\rangle, |x_2\rangle, |x_3\rangle\}$$

A partir daqui, podemos usar os elementos  $O_{ij}$  desta matriz para escrever

$$\hat{O} = \sum_{mn=1}^3 O_{mn} |x_m\rangle\langle x_n|$$

Verifiquemos que funciona. Por exemplo:

$$\hat{O}|x_2\rangle = \sum_{m,n=1}^3 O_{mn} |x_m\rangle\langle x_n|x_2\rangle = \sum_{mn} O_{mn} \langle x_n|x_2\rangle |x_m\rangle = \sum_{mn} O_{mn} \delta_{n2} |x_m\rangle = \sum_m O_{m2} |x_m\rangle = |x_3\rangle \quad \checkmark$$

## Definição

O ket  $|\phi_\lambda\rangle$  é chamado um **auto-estado** (ou “estado próprio”, ou “ket próprio”) do operador  $\hat{O}$  se

$$\hat{O}|\phi^\lambda\rangle = \lambda |\phi^\lambda\rangle,$$

e  $\lambda \in \mathbb{C}$  é o **valor próprio associado** a esse auto-estado.

Notação  $|\phi^\lambda\rangle$  sublinha tratar-se do ket/estado próprio associado **especificamente** ao valor próprio  $\lambda$ .

Como determiná-los? **Expressando a definição numa base ortonormal**  $\{|u_1\rangle, \dots |u_n\rangle\}$ :

expandimos o auto-estado: 
$$|\phi^\lambda\rangle = \sum_k \phi_k^\lambda |u_k\rangle$$

substituímos na def. de auto-estado: 
$$\hat{O}|\phi^\lambda\rangle = \lambda |\phi^\lambda\rangle \quad \longrightarrow \quad \sum_k \phi_k^\lambda \hat{O}|u_k\rangle = \lambda \sum_k \phi_k^\lambda |u_k\rangle$$

projetamos nos vetores da base  $\langle u_i|$ : 
$$\sum_k \phi_k^\lambda \langle u_i|\hat{O}|u_k\rangle = \lambda \sum_k \phi_k^\lambda \langle u_i|u_k\rangle = \lambda \sum_k \phi_k^\lambda \delta_{ik} = \lambda \phi_i^\lambda$$

ou seja: 
$$\sum_k \textcolor{red}{O}_{ik} \phi_k^\lambda = \lambda \phi_i^\lambda$$

Reduz-se portanto a **calcular os valores e vetores próprios da matriz**  $O_{ij}$  que representa  $\hat{O}$ :

$$\hat{O}|\phi^\lambda\rangle = \lambda |\phi^\lambda\rangle \quad \xrightarrow{\text{na prática reduz-se ao problema}} \quad \begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} & \dots \\ O_{21} & O_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1^\lambda \\ \phi_2^\lambda \\ \vdots \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} \phi_1^\lambda \\ \phi_2^\lambda \\ \vdots \end{bmatrix}$$

## Definição

Um operador Hermítico  $\hat{H}$  é todo aquele com a propriedade

$$\hat{H}^\dagger = \hat{H}.$$

Operadores Hermíticos são geralmente designados como “**observáveis**” no contexto de MQ.

Notemos que, dado um qualquer operador Hermítico e quaisquer kets de uma base  $|u_i\rangle$  e  $|u_j\rangle$ :

$$\underbrace{\langle u_i | \hat{H} | u_j \rangle}_{H_{ij}} = \langle u_i | \hat{H}^\dagger | u_j \rangle = [\langle u_j | \hat{H} | u_i \rangle]^\dagger = [\underbrace{\langle u_j | \hat{H} | u_i \rangle}_{H_{ji}}]^* \quad \longrightarrow \quad H_{ij} = H_{ji}^*$$

## Operadores Hermíticos são representados por matrizes Hermíticas

Isto implica imediatamente que

- 1 Os valores próprios  $\{\lambda_\alpha\}$  de operadores Hermíticos são **sempre** números reais.
- 2 Se  $\lambda_\alpha \neq \lambda_\beta$  os auto-estados correspondentes  $|\alpha\rangle$  e  $|\beta\rangle$  são **orthogonais**.
- 3 O conjunto completo dos auto-estados  $\{|\phi^{\lambda_1}\rangle, |\phi^{\lambda_2}\rangle \dots\}$  definem uma **base completa e ortonormal** para o espaço de estados do sistema físico.



## Para gravar permanentemente na memória :-)

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