Física Quântica I / Mecânica Quântica

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

Lição 14

A representação de momento (P) e funções de onda

O operador gerador de translações espaciais

Consideremos o operador de translação espacial por uma distância a, definido por

$$\hat{\mathrm{T}}_a|x\rangle = |x+a\rangle, \qquad a \in \mathbb{R}.$$

Este operador:

- Tem um operador inverso bastante intuitivo:

$$\hat{\mathrm{T}}_a^{-1}\,\hat{\mathrm{T}}_a|x\rangle = |x\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \hat{\mathrm{T}}_a^{-1}\,|x+a\rangle = |x\rangle \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathrm{T}}_a^{-1} = \hat{\mathrm{T}}_{-a}.$$

- É unitário (mantém os estados normalizados)

$$\hat{\mathrm{T}}_a^\dagger = \hat{\mathrm{T}}_a^{-1} \quad \Leftrightarrow \quad \hat{\mathrm{T}}_a^\dagger = \hat{\mathrm{T}}_{-a}.$$

- Uma sequência de translações é uma outra translação:

$$\hat{\mathrm{T}}_b\hat{\mathrm{T}}_a|x\rangle = \hat{\mathrm{T}}_b|x+a\rangle = |x+a+b\rangle = \hat{\mathrm{T}}_{a+b}|x\rangle.$$

- Estas propriedades implicam que $\hat{\mathrm{T}}_a$ tem de ser uma função de a do tipo:

$$\hat{\mathrm{T}}_a = e^{-i\,a\,\hat{\mathrm{P}}/\hbar} \qquad \text{onde } \hat{\mathrm{P}} = \hat{\mathrm{P}}^\dagger.$$

Operador de momento linear

- O operador $\hat{\mathrm{P}}$ designa-se por *gerador* de translações.
- Dimensionalmente, visto que a é um comprimento, $\hat{\mathrm{P}}$ tem dimensões de momento;
- O operador $\hat{\mathrm{P}}$ é efetivamente a observável associada ao momento linear.

Autoestados do operador $\hat{\mathrm{P}}$ na base de posição

Consideremos agora os autoestados deste operador $\hat{\mathrm{P}}$:

$$\hat{\mathrm{P}}|p\rangle = p\,|p\rangle$$

Que forma têm eles (qual é a sua função de onda) na base de posição? $\psi_p(x) \equiv \langle x|p\rangle = ???$

Para começar, notemos que $|p\rangle$ é autoestado comum a $\hat{\mathrm{P}}$ e $\hat{\mathrm{T}}_a$:

$$\hat{\mathrm{T}}_a|p\rangle = e^{-i\,a\,\hat{\mathrm{P}}/\hbar}|p\rangle = e^{-i\,a\,p/\hbar}|p\rangle \qquad \Rightarrow \qquad \langle x|\hat{\mathrm{T}}_a|p\rangle = e^{-i\,a\,p/\hbar}\langle x|p\rangle = e^{-i\,a\,p/\hbar}\psi_p(x). \tag{a}$$

Por outro lado, como já sabemos que $\hat{\mathrm{T}}_a^\dagger = \hat{\mathrm{T}}_{-a}$,

$$\langle x|\hat{\mathrm{T}}_a|p\rangle = \langle x|\hat{\mathrm{T}}^\dagger_{-a}|p\rangle = \langle x-a|p\rangle = \psi_p(x-a). \tag{b}$$

Igualando (a) e (b), podemos concluir que

$$\psi_p(x) \equiv \langle x|p\rangle = e^{i\,p\,x/\hbar}\psi_p(0) = \mathcal{N} e^{i\,p\,x/\hbar},$$

onde $\mathcal{N}$ é um fator de normalização. Para o determinar impomos que $\langle p|p'\rangle = \delta(p-p')$:

$$\langle p|p'\rangle = \langle p|\left(\int dx\,|x\rangle\langle x|\right)|p'\rangle = \int dx\,\langle p|x\rangle\langle x|p'\rangle = |\mathcal{N}|^2\int dx\,e^{i(p'-p)x/\hbar} = |\mathcal{N}|^2 2\pi\hbar\,\delta(p-p').$$

Autoestados normalizados de $\hat{\mathrm{P}}$ na base de posição

$$\langle x|p\rangle \equiv \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar}.$$ (é uma onda plana em 1 dimensão)

Ação do operador $\hat{\mathrm{P}}$ na base de posição

Se $|\psi\rangle$ for representado pela função de onda (FdO) $\psi(x)$, que FdO representa $|\tilde{\psi}\rangle \equiv \hat{\mathrm{T}}_a|\psi\rangle$?

$$|\tilde{\psi}\rangle \equiv \hat{\mathrm{T}}_a|\psi\rangle = \hat{\mathrm{T}}_a \left(\int dx\,|x\rangle\langle x|\right)|\psi\rangle = \int dx\,|x+a\rangle\langle x|\psi\rangle$$
$$= \int dx\,|x\rangle\langle x-a|\psi\rangle = \int dx\,\psi(x-a)|x\rangle.$$

$$\therefore \quad \tilde{\psi}(x) = \langle x|\tilde{\psi}\rangle = \langle x|\hat{\mathrm{T}}_a|\psi\rangle = \psi(x-a).$$

(porque é que faz sentido?)

Notemos agora que, por um lado,

$$\psi(x-a) \xrightarrow{\text{expansão de Taylor}} \psi(x-a) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-a\frac{d}{dx}\right)^n \psi(x).$$

e que, por outro lado,

$$\hat{\mathrm{T}}_a = e^{-i\hat{\mathrm{P}}a/\hbar} \xrightarrow{\text{exp. Taylor}} \hat{\mathrm{T}}_a = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{-i\,a\,\hat{\mathrm{P}}}{\hbar}\right)^n.$$

Portanto,

$$\langle x|\hat{\mathrm{T}}_a|\psi\rangle = \psi(x-a) \quad \Leftrightarrow \quad \langle x|\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{-i\,a\,\hat{\mathrm{P}}}{\hbar}\right)^n|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-a\frac{d}{dx}\right)^n\psi(x)$$

Ação do operador $\hat{\mathrm{P}}$ nas funções de onda da base de posição

$$\langle x|\hat{\mathrm{P}}^n|\psi\rangle = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^n\psi(x), \qquad \hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle \mapsto \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\psi(x).$$

Ação do operador $\hat{\mathrm{P}}$ na base de posição

Ação do operador $\hat{\mathrm{P}}$ nas funções de onda da base de posição

$$\langle x|\hat{\mathrm{P}}^n|\psi\rangle = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^n \psi(x), \qquad \hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle \mapsto \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\psi(x).$$

Elementos de matriz envolvendo o operador $\hat{\mathrm{P}}$:

$$\langle\xi|\hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle = \langle\xi|\underbrace{\left(\int dx\,|x\rangle\langle x|\right)}_{1}\hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle = \int dx\,\xi(x)^*\,\langle x|\hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle = \int dx\,\xi(x)^*\left[\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\psi(x)\right].$$

O valor esperado, em particular, corresponde ao cálculo

$$\langle\psi|\hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\int dx\,\psi(x)^*\left[\frac{d\,\psi(x)}{dx}\right].$$

No caso de uma função F do operador $\hat{\mathrm{P}}$, a sua ação é

$$\langle x|\,\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{P}})\,|\psi\rangle = F\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)\psi(x)$$

(o que significa esta notação?)

e, portanto,

$$\langle\xi|\,\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{P}})\,|\psi\rangle = \int dx\,\xi(x)^*\left[F\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)\psi(x)\right].$$

Recapitulemos...

1) O objetivo de termos derivado as quantidades

$$\langle x|\hat{P}^n|\psi\rangle = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^n \psi(x) \qquad \text{e} \qquad \langle x|\hat{X}^n|\psi\rangle = x^n\psi(x),$$

é para que saibamos

se $|\tilde{\psi}\rangle = \hat{P}|\psi\rangle$ e $|\psi'\rangle = \hat{X}|\psi\rangle$, como obter as novas FdO $\tilde{\psi}(x)$ e $\psi'(x)$ a partir de $\psi(x)$.

2) Sabendo isso podemos trabalhar direta e unicamente em termos de FdO. Por exemplo:

$$\hat{P}|\psi\rangle \quad \mapsto \quad \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\,\psi(x), \qquad\qquad \hat{X}|\psi\rangle \quad \mapsto \quad x\,\psi(x).$$

Esta notação significa (por ex., no caso de $\hat{P}$):

> *"para determinar a FdO que resulta de atuar com $\hat{P}$ no vetor de estado, devo calcular a derivada $d\psi(x)/dx$ e multiplicá-la por $\hbar/i$; o resultado será a função de onda pretendida."*

Ou seja, esta notação "$\mapsto$ ..." é uma abreviação de *"na prática, quando trabalho com funções de onda, o que preciso de fazer é ..."*.

Quantização canónica de um sistema com Hamiltoniano clássico

Quando um sistema de partículas admite uma descrição em termos de mecânica clássica (Newton), todas as suas caraterísticas e dinâmica podem ser derivadas através da função de Hamilton desse sistema,

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \ldots).$$

Este Hamiltoniano clássico:

- É uma função das coordenadas ($\boldsymbol{r}_n$) e momentos lineares ($\boldsymbol{p}_n$) de todas as partículas que constituem o sistema em questão;
- Fisicamente, quantifica a energia total do sistema.

Se o sistema consistir em apenas uma partícula de massa m, o Hamiltoniano tem a forma genérica

$$\underbrace{\mathcal{H}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})}_{\text{total}} = \underbrace{\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}}_{\text{cinética}} + \underbrace{V(\boldsymbol{r})}_{\text{potencial}} .$$

O Hamiltoniano *quântico* deste sistema é o operador

$$\hat{\mathrm{H}} \equiv \mathcal{H}(\,\boldsymbol{r} \mapsto \hat{\mathbf{R}},\, \boldsymbol{p} \mapsto \hat{\mathbf{P}}\,),$$

onde $\mathcal{H}$ é a função de Hamilton clássica desse sistema.

Equação de Schrödinger para uma partícula (1D)

Partindo da ES mais geral possível,

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}\,|\psi(t)\rangle = \mathcal{H}(\hat{\mathrm{X}},\hat{\mathrm{P}})\,|\psi(t)\rangle = \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m}|\psi(t)\rangle + \hat{\mathrm{V}}(\hat{\mathrm{X}})\,|\psi(t)\rangle,$$

expandimos $|\psi(t)\rangle$ na base de posição,

$$|\psi(t)\rangle = \int dx\,\psi(x,t)\,|x\rangle,$$

e projetamos num dos kets dessa base:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x|\psi(t)\rangle = \langle x|\mathcal{H}(\hat{\mathrm{X}},\hat{\mathrm{P}},t)|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2m}\langle x|\hat{\mathrm{P}}^2|\psi(t)\rangle + \langle x|V(\hat{\mathrm{X}})|\psi(t)\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x|\psi(t)\rangle = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\langle x|\psi(t)\rangle + V(x)\,\langle x|\psi(t)\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \left[\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + V(x)\right]\psi(x,t)$$

Ação na base $\{|x\rangle\}$

$$\langle x|\hat{\mathrm{P}}^n|\psi\rangle = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^n\psi(x),$$

$$\langle x|\hat{\mathrm{X}}^n|\psi\rangle = x^n\psi(x),$$

$$\langle x|F(\hat{\mathrm{X}})|\psi\rangle = F(x)\psi(x).$$

Equação de Schrödinger na base de posição, em 1D

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\,\psi(x,t)$$

Exemplo – espectro e estados estacionários de uma partícula livre (1D)

Uma partícula livre tem apenas energia cinética. Logo:

$$\text{clássico:} \quad \mathcal{H}(x,p) = \frac{p^2}{2m} \qquad \longrightarrow \qquad \text{quântico:} \quad \hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m}.$$

Qual é o espectro de energia e os estados estacionários (autoestados de H)?

$$\hat{\mathrm{H}}\,|E\rangle = E\,|E\rangle. \tag{*}$$

Como $\hat{\mathrm{H}}$ é (neste caso particular) uma função apenas de $\hat{\mathrm{P}}$, é também verdade que:

$$\hat{\mathrm{H}}\,|p\rangle = \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m}\,|p\rangle = \frac{1}{2m}\,\hat{\mathrm{P}}^2\,|p\rangle = \frac{p^2}{2m}\,|p\rangle. \tag{**}$$

Comparando (*) e (**), os autoestados $|p\rangle$ de $\hat{\mathrm{P}}$ são também autoestados de $\hat{\mathrm{H}}$, com energia

$$|E\rangle \Leftrightarrow |p\rangle, \qquad \hat{\mathrm{H}}\,|p\rangle = \underbrace{\left(\frac{p^2}{2m}\right)}_{\text{autovalor}}|p\rangle \qquad \Rightarrow \qquad E_p = \frac{p^2}{2m}.$$

(energias de uma partícula livre)

Estados estacionários de uma partícula livre com energia E (1D)

$$\phi_{E_p}(x) \equiv \langle x|E_p\rangle = \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\,e^{i\,p\,x/\hbar}, \qquad \text{onde} \quad E_p = \frac{p^2}{2m} \geq 0.$$

Mas falta um detalhe importante...

$$\hat{\mathrm{H}}\,|-p\rangle = ? = \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m}\,|-p\rangle = \frac{(-p)}{2m}\,\hat{\mathrm{P}}|-p\rangle = \frac{p^2}{2m}\,|-p\rangle.$$

Degenerescência

- Os estados $|p\rangle$ e $|-p\rangle$ têm a mesma energia: $E_p = p^2/2m$.
- Como $|p\rangle$ e $|-p\rangle$ são ortogonais entre si, então:

cada energia de uma partícula livre é duplamente degenerada.

A cada energia E está associado um subespaço 2-dimensional:

$$|E_p\rangle = \alpha\,|p\rangle + \beta\,|-p\rangle, \qquad \text{ou} \qquad \phi_{E_p}(x) = \alpha\,\phi_{+p}(x) + \beta\,\phi_{-p}(x), \qquad (\alpha, \beta \in \mathbb{C})$$

onde $\phi_p(x)$ é a FdO que representa o autoestado $|p\rangle$ de $\hat{\mathrm{P}}$:

$$\phi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\,e^{i\,p\,x\,/\,\hbar}.$$

Finalmente, como $E = p^2/2m \geq 0$ qualquer que seja $p \in]-\infty, +\infty[$, decorre que

Uma partícula livre tem um espectro de energias contínuo e estritamente não negativo.

ação de $\hat{\mathrm{X}}$: $\langle x|\hat{\mathrm{X}}|\psi\rangle = x\,\psi(x),$ ação de $\hat{\mathrm{P}}$: $\langle x|\hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x).$

Será que os operadores $\hat{\mathrm{X}}$ e $\hat{\mathrm{P}}$ comutam?

$$\langle x|\hat{\mathrm{P}}\,\hat{\mathrm{X}}|\psi\rangle = \langle x|\hat{\mathrm{P}}\Big(\hat{\mathrm{X}}|\psi\rangle\Big) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle x|\hat{\mathrm{X}}|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Big(x\langle x|\psi\rangle\Big). = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Big(x\psi(x)\Big)$$

$$\langle x|\hat{\mathrm{X}}\,\hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle = \Big(\langle x|\hat{\mathrm{X}}\Big)\,\hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle = x\,\langle x|\hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle = x\,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle x|\psi\rangle = x\,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x).$$

Subtraíndo um ao outro destes 2 resultados,

$$\langle x|\,[\hat{\mathrm{X}},\,\hat{\mathrm{P}}]\,|\psi\rangle = x\,\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x) - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Big(x\psi(x)\Big) = i\,\hbar\psi(x) = i\,\hbar\langle x|\,\hat{\mathrm{I}}\,|\psi\rangle. \quad \text{(não comutam!)}$$

O comutador canónico

Uma coordenada e a componente momento nessa mesma direção são incompatíveis:

$$\big[\hat{\mathrm{X}},\,\hat{\mathrm{P}}\big] = i\hbar\,\hat{\mathrm{I}}.$$

De acordo com as relações de incerteza derivadas na Lição 9:

$$\delta X\,\delta P \geq \frac{1}{2}\Big|\big\langle[\hat{\mathrm{X}},\hat{\mathrm{P}}]\big\rangle_\psi\Big| \qquad \longrightarrow \qquad \delta X\,\delta P \geq \frac{\hbar}{2}. \quad \text{(rel. incerteza Heisenberg)}$$

Determinámos há momentos que os autoestados $|p\rangle$ de $\hat{\mathrm{P}}$ têm as seguintes FdO:

$$|p_0\rangle \quad \mapsto \quad \psi_{p_0}(x) \equiv \langle x|p_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, e^{ip_0 x/\hbar}. \qquad \text{(onda plana)}$$

Vejamos que:

- Quando o vetor de estado é $|\psi\rangle = |p_0\rangle$, o sistema tem o seu momento perfeitamente definido, porque está num autoestado de $\hat{\mathrm{P}}$.
- Isto significa que a incerteza $\delta P = 0$.
- E quanto à incerteza associada a posição, neste estado particular $|\psi\rangle = |p_0\rangle$?
- Da relação de incerteza, se $\delta P = 0$, então esperaríamos $\delta X = \infty$. Será?
- Qual é a prob. de encontrar a partícula em $[x, x + dx]$?

$$\mathcal{P}(x)dx = |\langle x|\psi\rangle|^2 dx = |\langle x|p_0\rangle|^2 dx = |\psi_{p_0}(x)|^2 dx \quad \Rightarrow \quad \mathcal{P}(x) = |\psi_{p_0}(x)|^2 = \text{constante!}$$

- Num autoestado de $\hat{\mathrm{P}}$, é igualmente provável encontrar a partícula em qualquer lugar!

Um estado de momento perfeitamente definido (autoestado de $\hat{\mathrm{P}}$) tem incerteza infinita na posição:

$$\delta P = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta X = \infty.$$

Passagem entre as representações X e P

Como $\hat{\mathrm{X}}$ e $\hat{\mathrm{P}}$ são ambos observáveis, os autoestados de cada um definem uma base:

$$\text{base de posição } \{|x\rangle\}: \qquad |\psi\rangle = \int dx\, \psi(x)\, |x\rangle,$$

$$\text{base de momento } \{|p\rangle\}: \qquad |\psi\rangle = \int dp\, \psi(p)\, |p\rangle.$$

Como mudar de uma para a outra?

Para relacionarmos a FdO de momento $\psi(p)$ com a FdO de posição $\psi(x)$, fazemos o seguinte:

$$\psi(p) \equiv \langle p|\psi\rangle = \langle p| \left(\int dx\, |x\rangle\langle x| \right) |\psi\rangle = \int dx\, \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle.$$

Usando o resultado obtido anteriormente para $\langle x|p\rangle = \psi_p(x)$, descobrimos que

$$\psi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx\, \psi(x)\, e^{-ipx/\hbar}.$$

A relação inversa obtém-se de modo completamente análogo, resultando na relação

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp\, \psi(p) e^{ipx/\hbar}.$$

- Um estado $|\psi\rangle$ pode expandir-se tanto na base $\{|x\rangle\}$ como $\{|p\rangle\}$ (nada de novo...).
- FdO de posição, $\psi(x)$, e de momento, $\psi(p)$, são transformadas de Fourier uma da outra.

Mas... qual é melhor?... A base de X ou a base P?

Depende do problema concreto.

Exemplo

É muito frequente termos um Hamiltoniano que tem a forma

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(x). \qquad \text{(Hamiltoniano clássico para 1 partícula em 1D)}$$

A forma do potential $V(x)$ dita qual das representações é mais adequada.

$$\text{Suponhamos que} \quad V(x) = \frac{1}{\sqrt{1+\cosh(x)}}.$$

Na representação X, a ES teria a forma seguinte:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\sqrt{1+\cosh(x)}}\right]\psi(x,t).$$

...que é uma eq. diferencial linear de 2ª ordem (à partida tratável).

Mas, na representação P, a ES teria a forma:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(p,t)}{\partial t} = \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{\sqrt{1+\cosh\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p}\right)}}\right]\psi(p,t).$$

... que tem um aspeto altamente não trivial! Apesar de representar exatamente o mesmo sistema (apenas expresso noutra base).

Conveniência prática determina qual das representações é mais apropriada.

Teorema de Ehrenfest e o movimento clássico

Um resultado importante para qualquer Hamiltoniano do tipo

$$\hat{\mathrm{H}} = \frac{\hat{\mathrm{P}}^2}{2m} + \mathcal{V}(\hat{\mathrm{X}}).$$

Um resultado preliminar

Quando o comutador de 2 operadores $\hat{\mathrm{A}}$ e $\hat{\mathrm{B}}$ é um numero $c \in \mathbb{Z}$,

$$[\hat{\mathrm{A}},\, \hat{\mathrm{B}}] = c, \qquad \text{então} \qquad [\hat{\mathrm{A}},\, f(\hat{\mathrm{B}})] = c f'(\hat{\mathrm{B}}), \qquad \text{para qualquer função } f(\cdot) \text{ e } c \in \mathbb{C}.$$

O Teorema de Ehrenfest geral diz-nos que, para qualquer observável $\hat{\mathrm{A}}$ e vetor de estado ψ, temos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle \hat{\mathrm{A}} \rangle_\psi = \big\langle [\hat{\mathrm{A}}\,, \hat{\mathrm{H}}] \big\rangle_\psi + i\hbar \Big\langle \frac{\partial \hat{\mathrm{A}}}{\partial t} \Big\rangle_\psi, \qquad \text{onde } \langle \hat{\mathrm{A}} \rangle_\psi \equiv \langle \psi | \hat{\mathrm{A}} | \psi \rangle.$$

Aplicando ao caso dos operadores posição e momento:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle \hat{\mathrm{X}} \rangle_\psi = \big\langle [\hat{\mathrm{X}}\,, \hat{\mathrm{H}}] \big\rangle_\psi = \frac{1}{2m}\big\langle [\hat{\mathrm{X}}\,, \hat{\mathrm{P}}^2] \big\rangle_\psi + \big\langle [\hat{\mathrm{X}}\,, \hat{\mathrm{V}}(\hat{\mathrm{X}})] \big\rangle_\psi = \frac{i\hbar}{m}\big\langle \hat{\mathrm{P}} \big\rangle_\psi.$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle \hat{\mathrm{P}} \rangle_\psi = \big\langle [\hat{\mathrm{P}}\,, \hat{\mathrm{H}}] \big\rangle_\psi = \frac{1}{2m}\big\langle [\hat{\mathrm{P}}\,, \hat{\mathrm{P}}^2] \big\rangle_\psi + \big\langle [\hat{\mathrm{P}}\,, \hat{\mathrm{V}}(\hat{\mathrm{X}})] \big\rangle_\psi = -i\hbar \big\langle V'(\hat{\mathrm{X}}) \big\rangle_\psi$$

Teorema de Ehrenfest

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \hat{\mathrm{X}} \rangle_\psi = \frac{1}{m}\big\langle \hat{\mathrm{P}} \big\rangle_\psi \qquad\qquad \frac{dx}{dt} = \frac{p}{m}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \hat{\mathrm{P}} \rangle_\psi = -\big\langle V'(\hat{\mathrm{X}}) \big\rangle_\psi \quad \xrightarrow[\text{(eqs. Netwon)}]{\text{análogas às eqs. de movimento clássicas}} \quad \frac{dp}{dt} = -\mathcal{V}'(x) = F(x)$$

- Sistemas com análogo clássico ($\mathcal{H}$) têm como operador Hamiltoniano $\hat{\mathrm{H}} = \mathcal{H}(x \to \hat{\mathrm{X}}, p \to \hat{\mathrm{P}})$.
- O espectro de $\hat{X}$ e $\hat{P}$ é contínuo $\longrightarrow$ bases contínuas $\{|x\rangle\}$ e $\{|p\rangle\}$.
- Expansão do vetor de estado nestas bases:

$$|\psi\rangle = \int dx\, \psi(x) |x\rangle, \qquad |\psi\rangle = \int dp\, \psi(p) |p\rangle.$$

- $\psi(x)$ / $\psi(p)$ é chamada FdO de posição / momento associada ao estado $|\psi\rangle$, e

$$\mathcal{P}(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\psi(x)|^2\, dx, \qquad \mathcal{P}(p_1 < p < p_2) = \int_{p_1}^{p_2} |\psi(p)|^2\, dp.$$

- Funções do operador $\hat{\mathrm{X}}$ e seus elementos de matriz:

$$F(\hat{\mathrm{X}}) = \int dx\, F(x)\, |x\rangle\langle x|, \qquad F(\hat{\mathrm{X}})|\psi\rangle \;\mapsto\; F(x)\psi(x), \quad \langle\xi|\hat{\mathrm{F}}(\hat{\mathrm{X}})|\psi\rangle = \int dx\, \xi(x)^* F(x)\psi(x).$$

- O operador $\hat{\mathrm{P}}$ é o gerador das translações no espaço:

$$\hat{\mathrm{T}}_a|x\rangle = |x+a\rangle, \quad \hat{\mathrm{T}}_a = e^{-i\,a\,\hat{\mathrm{P}}/\hbar}, \quad \langle x|\hat{\mathrm{T}}_a|\psi\rangle = \psi(x-a), \quad \langle x|\hat{\mathrm{P}}^n|\psi\rangle = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^n \psi(x).$$

- Na base de posição, os autoestados de $\hat{\mathrm{P}}$ são representados por FdO que descrevem ondas planas:

$$\psi_p(x) \equiv \langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}, \qquad \text{com a ortonormalização } \langle p|p'\rangle = \delta(p-p').$$

- Funções do operador $\hat{\mathrm{P}}$ e seus elementos de matriz:

$$\langle x|\hat{\mathrm{P}}^n|\psi\rangle = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^n \psi(x), \qquad F(\hat{\mathrm{P}})|\psi\rangle \;\mapsto\; F\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)\psi(x), \quad \langle\xi|\hat{\mathrm{P}}|\psi\rangle = \int dx\, \xi(x)^* \left[\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\psi(x)\right].$$