# Fundamentos de Mecânica Quântica

**Autor: José Renato Alcarás**

## Sumário

# 1. Consideração Inicial

A maior parte desse trabalho encontra-se no livro “Quantum Mechanics”, dos autores Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu e Franck Laloë, traduzido para o inglês do francês por Susan Reid Hemley, Nicole Ostrowsky e Dan Ostrowsky. Meu trabalho aqui foi de sumarizar as informações mais relevantes para o curso de Mecânica Quântica ministrado pelo professor Alexandre Martinez no primeiro semestre de 2015, traduzir o texto para o português e adaptar algumas aplicações como vistas em aula.

# 2. Funções de Onda

## a) Definição

Retomando os conceitos de física moderna, uma partícula quântica tem seu estado físico descrito por uma **função de onda**, que denota seu estado em uma dada posição $\boldsymbol{r}$ do espaço (usarei notações em **negrito** para denotar **vetores**). Essa função de onda pode depender do tempo no caso mais geral, porém aqui iremos tratar inicialmente de **estados estacionários**, ou seja, que não dependem do tempo. Daí, escrevemos:

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = f(t)\psi(\boldsymbol{r})$$

Onde $\Psi$ denota a função de onda completa, $f(t)$ denota sua dependência temporal e $\psi$ denota a porção independente do tempo. Posteriormente, explicaremos melhor esse conceito. De agora em diante, iremos trabalhar apenas com a porção independente do tempo, $\psi(\boldsymbol{r})$.

Para que uma função $\psi(\boldsymbol{r})$ seja considerada uma função de onda, ela deve ter **norma finita** (e, para fins práticos, unitária). Ou seja, integrada em todo o espaço:

$$\int d\boldsymbol{r}|\psi(\boldsymbol{r})|^2 = 1$$

Esse conjunto de funções (onde a integral acima converge) forma um espaço matemático que recebe o nome de $L^2$. No entanto, muitas funções “não comportadas” satisfazem esse critério de convergência e não são úteis fisicamente. Logo, vamos nos limitar a um subespaço de $L^2$, que denotaremos por $\mathfrak{F}$, onde todas as funções $\psi(\boldsymbol{r})$ são bem comportadas (continuas, infinitamente diferenciáveis, entre outras propriedades).

**Ressalva**: existem funções que recebem o título de função de onda, porém a integral acima não converge. No entanto, essas funções são originadas em problemas “aberração”, como o da partícula livre sem potencial, e podem ser compreendidas fisicamente como funções de onda ao relacionar os parâmetros delas com os parâmetros físicos reais do problema (como considerar, por exemplo, que o comprimento de 1 metro é algo infinito se comparado às dimensões de um elétron e majorar a integral por coisas desse gênero).

## b) $\mathfrak{F}$ como um espaço vetorial

O espaço que denotamos por $\mathfrak{F}$ onde vivem as funções de onda $\psi$ cumpre todos os dez critérios de um **espaço vetorial**. Dessa forma, podemos definir algumas grandezas de interesse nesse espaço. Uma delas é o que chamamos de **produto interno** ou, como abuso de linguagem, **produto escalar** entre duas funções.

**Definição 1:** Sejam duas funções $\psi(\boldsymbol{r})$ e $\varphi(\boldsymbol{r})$ pertencentes a $\mathfrak{F}$. Define-se o **produto escalar** $(\varphi,\psi)$ como o número complexo resultante da seguinte integral:

$$(\varphi,\psi) = \int d\boldsymbol{r}\ \varphi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$$

Onde a integral é tomada em todo o espaço e $\varphi^*(\boldsymbol{r})$ denota o **complexo conjugado** da função $\varphi(\boldsymbol{r})$. Dada essa definição, provam-se quatro propriedades fundamentais sobre produtos escalares no espaço $\mathfrak{F}$, todas sumarizadas a seguir, onde $\lambda \in \mathbb{C}$:

$$(\varphi,\psi) = (\psi,\varphi)^* \quad (1)$$
$$(\varphi,\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2) = \lambda_1(\varphi,\psi_1) + \lambda_2(\varphi,\psi_2) \quad (2)$$
$$(\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2,\psi) = \lambda_1^*(\varphi_1,\psi) + \lambda_2^*(\varphi_2,\psi) \quad (3)$$
$$(\psi,\psi) = \int d\boldsymbol{r}|\psi(\boldsymbol{r})|^2 \quad (4)$$

Essas propriedades acima podem ser todas demonstradas usando a definição 1. Como completeza, irei demonstrar a primeira propriedade:

$$(\psi,\varphi)^* = \left[\int d\boldsymbol{r}\ \psi^*(\boldsymbol{r})\varphi(\boldsymbol{r})\right]^* = \int d\boldsymbol{r}\ \psi(\boldsymbol{r})\varphi^*(\boldsymbol{r}) = (\varphi,\psi)$$

Ainda, vale ressaltar que, como está definido, o produto escalar é dito **anti-linear** a respeito do primeiro fator (como mostrado nas propriedades 2 e 3, onde a constante $\lambda$ sai do produto escalar como seu complexo conjugado caso esteja multiplicando o primeiro fator). Quando $(\varphi,\psi) = 0$, as funções $\varphi(\boldsymbol{r})$ e $\psi(\boldsymbol{r})$ são ditas **ortogonais**.

## c) Operadores Lineares

Operadores lineares são definidos como entidades matemáticas que associam funções $\psi(\boldsymbol{r}) \in \mathfrak{F}$ com outras funções $\psi'(\boldsymbol{r}) \in \mathfrak{F}$ de forma que

$$\psi'(\boldsymbol{r}) = A\psi(\boldsymbol{r})$$
$$A[\lambda_1\psi_1(\boldsymbol{r}) + \lambda_2\psi_2(\boldsymbol{r})] = \lambda_1 A\psi_1(\boldsymbol{r}) + \lambda_2 A\psi_2(\boldsymbol{r})$$

Um exemplo de operador é o chamado **operador paridade** $\Pi$, que associa uma função $\psi(x,y,z)$ a sua simétrica $\psi(-x,-y,-z)$:

$$\Pi\psi(x,y,z) = \psi(-x,-y,-z)$$

O **produto** de dois operadores lineares $A$ e $B$ é definido como

$$(AB)\psi(\boldsymbol{r}) = A[B\psi(\boldsymbol{r})]$$

Ou seja, aplicamos o efeito de $B$ sobre $\psi(\boldsymbol{r})$ e, então, aplicamos o efeito de $A$ sobre o resultado. Em geral, $AB \neq BA$, de forma que definimos o **comutador** entre $A$ e $B$ como o operador $[A, B]$ de forma que

$$[A, B] = AB - BA$$

Dizemos que dois operadores **comutam** quando $[A, B] = 0$.

## d) Bases ortonormais discretas em $\mathfrak{F}$

Tomemos um conjunto enumerável de funções pertencentes a $\mathfrak{F}$, indexadas pelo índice $i$ ($i = 1,2, \dots, n, \dots$) que chamaremos de $\{u_i(\boldsymbol{r})\}$. Dizemos que esse conjunto é **ortonormal** se

$$(u_i, u_j) = \int d\boldsymbol{r}\, u_i^*(\boldsymbol{r}) u_j(\boldsymbol{r}) = \delta_{ij}$$

Onde $\delta_{ij}$ denota o delta de Kronecker,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, i \neq j \\ 1, i = j \end{cases}$$

Iremos agora definir o que se chama de **base** do espaço $\mathfrak{F}$ sem nos preocupar momentaneamente com o fato desse conjunto de funções precisar ser completo (propriedade que será discutida posteriormente com a relação de completeza, tratada ao adotarmos a notação de Dirac).

**Definição 2:** Um conjunto de funções $\{u_i(\boldsymbol{r})\} \in \mathfrak{F}$ constitui uma **base** do espaço $\mathfrak{F}$ se toda função $\psi(\boldsymbol{r}) \in \mathfrak{F}$ puder ser escrita como uma combinação linear única dos termos de $\{u_i(\boldsymbol{r})\}$. Ou seja,

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_i c_i u_i(\boldsymbol{r})$$

Onde o índice $i$ varia para todas as funções do conjunto $\{u_i(\boldsymbol{r})\}$ e os coeficientes $c_i \in \mathbb{C}$. Dessa definição, fica claro que um coeficiente $c_j$ pode ser determinado pelo produto escalar $(u_j, \psi)$:

$$(u_j, \psi) = \left(u_j, \sum_i c_i u_i(\boldsymbol{r})\right) = \sum_i c_i \underbrace{(u_j, u_i)}_{=\delta_{ji}} = c_j$$

Ou seja,

$$c_i = \int d\boldsymbol{r}\, u_i^*(\boldsymbol{r}) \psi(\boldsymbol{r})$$

Dizemos que os coeficientes $c_i$ de uma função $\psi(\boldsymbol{r})$ numa dada base $\{u_i(\boldsymbol{r})\}$ são as **componentes de $\boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{r})$** na base $\{u_i(\boldsymbol{r})\}$. Podemos escrever, então, o produto escalar de duas funções $\varphi(\boldsymbol{r})$ e $\psi(\boldsymbol{r})$ ambas pertencentes a $\mathfrak{F}$ em função das componentes de $\varphi$ e $\psi$.

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_i c_i u_i(\boldsymbol{r})$$

$$\varphi(\boldsymbol{r}) = \sum_j b_j u_j(\boldsymbol{r})$$

$$(\varphi, \psi) = \left(\sum_j b_j u_j(\boldsymbol{r}), \sum_i c_i u_i(\boldsymbol{r})\right) = \sum_i \sum_j b_j^* c_i \underbrace{(u_j, u_i)}_{=\delta_{ji}} = \sum_i b_i^* c_i$$

Ou seja,

$$(\varphi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i$$

Em particular,

$$(\psi, \psi) = \sum_i |c_i|^2$$

## e) "Bases" contínuas fora de $\mathfrak{F}$

Existem duas "bases" muito convenientes de se expressar funções de onda. O fato do termo "bases" estar entre aspas se dá por conta de ambos os conjuntos de funções usados como base não serem do quadrado integrável e bem comportadas (pré-requisito das funções de $\mathfrak{F}$), mas ainda assim conseguirem construir todo o espaço $\mathfrak{F}$: as **ondas planas** e as **funções delta**.

### $e_1$) Ondas Planas

Para que possamos construir a base das ondas planas, que será denotada por $\{v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\}$, precisamos nos lembrar de que podemos trabalhar, em cálculos, não somente com a própria função de onda $\psi(\boldsymbol{r})$, mas também com sua **transformada de Fourier** $\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$, em que expressamos o estado da partícula no espectro de momentos $\boldsymbol{p}$ (os vetores momento, em 3 dimensões). A relação entre $\psi(\boldsymbol{r})$ e $\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$ é dada pelas seguintes equações:

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d\boldsymbol{p}\, \tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) e^{i^{\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}}/_\hbar}$$

$$\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d\boldsymbol{r}\;\; \psi(\boldsymbol{r}) e^{-i^{\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}}/_\hbar}$$

Vamos chamar de **base das ondas planas** como a base das funções $\{v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\}$ tais que:

$$\boxed{v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{i^{\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}}/_\hbar}}$$

Onde $\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}$ denota o produto escalar entre os momentos e as posições (em 3 dimensões).

Vamos simplificar essa expressão para uma única dimensão, para verificar claramente que $v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \notin \mathfrak{F}$: façamos $\boldsymbol{r} = x$ e $\boldsymbol{p} = p$ e obtenhamos a expressão unidimensional dessa base:

$$v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i^{px}/\hbar}$$

Vamos calcular sua norma:

$$\left|v_p(x)\right|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} v_p^* v_p dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-i^{px}/\hbar}\right]\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i^{px}/\hbar}\right] dx$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx$$

Essa integral claramente diverge, o que prova que $v_p(x) \notin \mathfrak{F}$. Podemos estender esse conceito para três dimensões e verificar que $v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r}) \notin \mathfrak{F}$.

A diferença dessa base para as bases discretas que vimos anteriormente é o fato de $\boldsymbol{p}$ ser uma variável contínua (e não discreta como o índice $i$). Na verdade, $\boldsymbol{p}$ é um vetor de componentes contínuas. Isso vai implicar no fato do somatório em

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_i c_i u_i(\boldsymbol{r})$$

Ser substituído por uma integral ao inserir $v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$ na expressão de $\psi(\boldsymbol{r})$:

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d\boldsymbol{p}\, \tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) e^{i^{\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}}/\hbar} = \int d\boldsymbol{p}\, \tilde{\psi}(\boldsymbol{p})\, v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$$

Onde a integral é efetuada em todas as 3 dimensões, para todos os valores possíveis de momento. Ou seja, $\psi(\boldsymbol{r})$ pode ser expandida sobre a base $\{v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\}$ com os coeficientes $\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$, escritos como:

$$\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) = (v_{\boldsymbol{p}}, \psi) = \int d\boldsymbol{r}\, \psi(\boldsymbol{r})\, v_{\boldsymbol{p}}^*(\boldsymbol{r})$$

Essa base permite, claramente, que $\psi(\boldsymbol{r})$ tenha norma finita, justamente como gostaríamos. Além disso, vamos calcular o produto escalar entre dois elementos distintos da base, denotados por $v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$ e $v_{\boldsymbol{p}'}(\boldsymbol{r})$:

$$(v_{\boldsymbol{p}'}, v_{\boldsymbol{p}}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\boldsymbol{r}}{\hbar^3} e^{i\frac{\boldsymbol{r}}{\hbar}.(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')} = \delta(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}')$$

Expressão acima que é a definição do delta de Dirac em 3 dimensões, generalização da delta de Kronecker para meios contínuos.

Ou seja, existe a seguinte relação entre as grandezas discretas e contínuas para usar-se a base das ondas planas:

$$i \leftrightarrow \boldsymbol{p}$$
$$\sum_i \leftrightarrow \int d\boldsymbol{p}$$
$$\delta_{ij} \leftrightarrow \delta(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}')$$

**Implicação física de se trabalhar sobre a base das ondas planas**: Expressar a função de onda $\psi$ em termos de seus momentos implica que a função de onda se comporta como uma combinação infinita de ondas planas, ou seja, podemos tratar o objeto representado por $\psi$ como uma onda. Mais adiante, veremos que isso ajuda a explicar a dualidade onda-partícula da matéria.

**$\boldsymbol{e_2}$) Funções Delta**

Apesar de não serem funções propriamente ditas, o conjunto de todas as deltas de Dirac nas posições $\boldsymbol{r}_0$, $\{\xi_{\boldsymbol{r}_0}(\boldsymbol{r})\}$, também forma uma base de funções fora de $\mathfrak{F}$ que é capaz de expressar as funções de onda de $\mathfrak{F}$. Definimos

$$\boxed{\xi_{\boldsymbol{r}_0}(\boldsymbol{r}) = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)}$$

Como sendo a **base formada pelas funções delta centradas nos infinitos pontos do espaço( $\boldsymbol{r}_0$)**. Como a integral de cada função delta originaria o valor 1 e temos infinitas funções delta na expressão de $\{\xi_{\boldsymbol{r}_0}(\boldsymbol{r})\}$, vemos que $\xi_{\boldsymbol{r}_0}(\boldsymbol{r}) \notin \mathfrak{F}$. No entanto, podemos sempre escrever que:

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}_0\, \psi(\boldsymbol{r}_0)\, \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)$$

Ou seja, para os coeficientes $\psi(\boldsymbol{r}_0)$, a função $\psi(\boldsymbol{r})$ pode ser expandida em:

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}_0\, \psi(\boldsymbol{r}_0)\, \xi_{\boldsymbol{r}_0}(\boldsymbol{r})$$

E os coeficientes calculados por

$$\psi(\boldsymbol{r}_0) = \left(\xi_{\boldsymbol{r}_0}, \psi\right) = \int d\boldsymbol{r}_0\, \xi^*_{\boldsymbol{r}_0}(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$$

O que mostra que qualquer função $\psi(\boldsymbol{r}) \in \mathfrak{F}$ pode ser expandida de uma única forma na base dos deltas. Dessa forma, vemos que $c_i$ no caso discreto é análogo a $\psi(\boldsymbol{r}_0)$ na expansão sobre a base $\{\xi_{\boldsymbol{r}_0}\}$. Ou seja, **os estados nas posições $\boldsymbol{r_0}$ são os coeficientes de $\boldsymbol{\psi}$ na base das deltas**. Dessa forma, ela pode ser associada a uma **base das posições**, enquanto a base das ondas planas pode ser associada a uma **base dos momentos**.

A relação entre os índices discretos e os contínuos sobre a base das posições são:

$$i \leftrightarrow \boldsymbol{r}_0$$
$$\sum_i \leftrightarrow \int d\boldsymbol{r}_0$$
$$\delta_{ij} \leftrightarrow \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)$$

**Implicação física de se trabalhar sobre a base dos deltas:** Ao expandir $\psi(\boldsymbol{r})$ sobe a base dos deltas, vemos que $\psi$ descreve um objeto que se comporta como algo discreto em cada ponto do espaço, ou seja, como uma **partícula**. Dito isso, escolher a base sobre a qual se trabalha (se posição dos deltas ou momento das ondas planas) diz se o mesmo objeto é uma onda ou uma partícula. Daí origina-se a **dualidade onda-partícula**, pois um mesmo ente físico pode ser visto tanto como onda quanto partícula, dependendo apenas da base usada em sua representação.

## f) Resumo

Sumarizando tudo o que foi visto no item 2 “Funções de onda”:

**Bases Discretas**

Ortonormalização: $(u_i, u_j) = \delta_{ij}$

Expansão da função de onda: $\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_i c_i u_i(\boldsymbol{r})$

Expressão dos coeficientes de $\psi(\boldsymbol{r})$: $c_i = (u_i, \psi) = \int d\boldsymbol{r}\, u_i^*(\boldsymbol{r})\, \psi(\boldsymbol{r})$

Produto escalar entre duas funções de onda $\varphi$ e $\psi$: $(\varphi, \psi) = \sum_i b_i^* c_i$

Quadrado da norma: $(\psi, \psi) = \sum_i |c_i|^2$

**Bases Contínuas**

Notação para uma base genérica com vetor de componentes contínuas $\boldsymbol{\alpha}$: $\{w_{\boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{r})\}$

Ortonormalização: $(w_{\boldsymbol{\alpha}'}, w_{\boldsymbol{\alpha}}) = \delta(\boldsymbol{\alpha} - \boldsymbol{\alpha}')$

Expansão da função de onda: $\psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{\alpha}\, c(\boldsymbol{\alpha})\, w_{\boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{r})$

Expressão dos coeficientes de $\psi(\boldsymbol{r})$: $c(\boldsymbol{\alpha}) = (w_{\boldsymbol{\alpha}}, \psi) = \int d\boldsymbol{r}\, w_{\boldsymbol{\alpha}}^*(\boldsymbol{r})\, \psi(\boldsymbol{r})$

Produto escalar entre duas funções de onda $\varphi$ e $\psi$: $(\varphi, \psi) = \int d\boldsymbol{\alpha}\, b^*(\boldsymbol{\alpha}) c(\boldsymbol{\alpha})$

Quadrado da norma: $(\psi, \psi) = \int d\boldsymbol{\alpha} |c(\boldsymbol{\alpha})|^2$

## 3. Notação de Dirac

Vamos ilustrar todas as bases tratadas até aqui com uma tabela, exibindo quais são os componentes de $\psi(\boldsymbol{r})$ nessa dada base.

| Base | Componentes de $\boldsymbol{\psi}(\boldsymbol{r})$ |
|---|---|
| $u_i(\boldsymbol{r})$ | $c_i, i = 1,2,3, \dots, n, \dots$ |
| $v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})$ | $\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$ |
| $\xi_{\boldsymbol{r}_0}(\boldsymbol{r})$ | $\psi(\boldsymbol{r}_0)$ |
| $w_{\boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{r})$ | $c(\boldsymbol{\alpha})$ |

Agora, iremos introduzir a chamada **notação de Dirac**, em que iremos mudar o espaço de trabalho até então utilizado: sairemos de $\mathfrak{F}$ e passaremos a trabalhar no **espaço de estados** de uma partícula, que denotaremos por $\mathcal{E}_{\boldsymbol{r}}$. Cada estado quântico de uma partícula será caracterizado por um **vetor de estado** que existe dentro de $\mathcal{E}_{\boldsymbol{r}}$. Da mesma forma que $\mathfrak{F}$ era um subespaço de $L^2$, o espaço de estados $\mathcal{E}_{\boldsymbol{r}}$ é um subespaço do chamado **espaço de Hilbert**, $\mathcal{E}$. A notação que será introduzida facilita os cálculos e operações dos vetores de estado e permite uma generalização do formalismo.

### a) Kets

Os elementos do espaço de estados são denominados de **ket** (analogamente às funções de onda do espaço $\mathfrak{F}$). Iremos associar a cada estado $\psi(\boldsymbol{r}) \in \mathfrak{F}$ um ket pertencente a $\mathcal{E}_{\boldsymbol{r}}$. A notação utilizada para kets é a de $|\ \rangle$, dentro do qual se insere o estado da partícula. Ou seja,

$$\psi(\boldsymbol{r}) \in \mathfrak{F} \Leftrightarrow |\psi\rangle \in \mathcal{E}_{\boldsymbol{r}}$$

Vale notar que os espaços $\mathfrak{F}$ e $\mathcal{E}_{\boldsymbol{r}}$ são análogos (ou isomórficos), mas operar sobre eles carrega sutilezas únicas, então é válido que façamos a definição de outras entidades em $\mathcal{E}_{\boldsymbol{r}}$ para que possamos trabalhar nesse novo espaço.

### b) Bras

Para cada elemento $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$, existe um elemento $\langle\psi| \in \mathcal{E}^*$, onde $\mathcal{E}^*$ denota o *espaço dual de* $\mathcal{E}$, que recebe o nome de **bra**. Os bras não são estados propriamente ditos: eles, na verdade, **atuam sobre vetores de estado** $|\psi\rangle$ da mesma forma que um *funcional linear*. Vamos entender esse conceito, generalizando para todo ket do espaço de Hilbert (não só para o subespaço das posições $\mathcal{E}_{\boldsymbol{r}}$):

**Definição 3:** Um **funcional linear** $\chi$ definido no espaço $\mathcal{E}$ atua sobre kets $|\psi\rangle$ de forma a associar a cada ket um número $\chi(|\psi\rangle)$ de acordo com a seguinte relação:

$$|\psi\rangle \in \mathcal{E} \xrightarrow{\chi} \textit{número}\ \chi(|\psi\rangle)$$
$$\chi(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\chi|\psi_1\rangle + \lambda_2\chi|\psi_2\rangle$$

Não confunda **operador linear** com **funcional linear**. O primeiro atua sobre kets (veremos a seguir) e associa a eles outros kets; o segundo atua sobre kets, associando a eles um número (geralmente, um escalar complexo).

Dessa forma, entendendo que $\langle\psi|$ atua da mesma forma que o funcional linear $\chi$, podemos associar à grandeza $\langle\psi|\psi\rangle$, que é um escalar, um significado. Ou ainda, de forma mais geral, à grandeza $\langle\varphi|\psi\rangle$, onde $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$, $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ e $\langle\varphi| \in \mathcal{E}^*$ é o bra correspondente ao ket $|\varphi\rangle$. Façamos isso.

**Observação Importante**: Apesar de ter dito que para cada ket $|\psi\rangle$ associa-se um bra $\langle\psi|$, a recíproca não é verdadeira. Existem bras que não possuem kets análogos. Digo isso apenas por completeza, pois nesse curso (aparentemente) não iremos lidar com tais anomalias, iremos sempre assumir que por mais que os kets análogos não existam de fato, em uma aproximação "com o mundo real", eles existem e podemos operar com eles. Isso vai ser o caso das bases de momento e posição, em que não nos preocuparemos com o fato de elas não serem bases bem definidas e iremos ainda assim trabalhar sobre elas.

## c) Produto Escalar

Em $\mathfrak{F}$, o produto escalar entre duas funções de onda $\varphi(\boldsymbol{r}) \in \mathfrak{F}$ e $\psi(\boldsymbol{r}) \in \mathfrak{F}$ era definido como:

$$(\varphi, \psi) = \int d\boldsymbol{r}\; \varphi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$$

Agora, iremos definir o **produto escalar** entre $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$ e $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ como sendo o análogo a $(\varphi, \psi)$ no espaço de Hilbert $\mathcal{E}$:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = (|\varphi\rangle, |\psi\rangle) = \int d\boldsymbol{r}\; \varphi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$$

Ou seja, o formalismo matemático de se trabalhar com integrais em $\mathfrak{F}$ se mantém em $\mathcal{E}$, porém a notação é simplificada. Vamos entender o motivo.

Se existe uma grandeza escalar, digamos $\lambda_1 \in \mathbb{C}$, multiplicando o ket $|\varphi_1\rangle \in \mathcal{E}$ e outra grandeza escalar, digamos $\lambda_2 \in \mathbb{C}$, multiplicando o ket $|\varphi_2\rangle \in \mathcal{E}$, e desejamos encontrar o seguinte produto escalar:

$$(\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle, |\psi\rangle)$$

Onde $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$. Vamos tomar a notação de bras e kets:

$$\begin{aligned}(\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle, |\psi\rangle) &= \lambda_1^*(|\varphi_1\rangle\,, |\psi\rangle) + \lambda_2^*(|\varphi_2\rangle\,, |\psi\rangle)\\ &= \lambda_1^*\langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\varphi_2|\psi\rangle\\ &= (\lambda_1^*\langle\varphi_1| + \lambda_2^*\langle\varphi_2|)|\psi\rangle\end{aligned}$$

Ou seja, podemos associar ao ket $\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle$ o bra $\lambda_1^*\langle\varphi_1| + \lambda_2^*\langle\varphi_2|$:

$$\boxed{\underbrace{\lambda_1|\varphi_1\rangle + \lambda_2|\varphi_2\rangle}_{ket} \Longrightarrow \underbrace{\lambda_1^*\langle\varphi_1| + \lambda_2^*\langle\varphi_2|}_{bra\ associado}}$$

De maneira simplificada, podemos resumir o que foi visto sobre as constantes no seguinte esquema:

$$|\lambda\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$$
$$\langle\lambda\psi| = \langle\psi|\lambda^*$$

Ou seja, **remover constantes que multiplicam bras implica na tomada de seus complexos conjugados**. Vamos reescrever as propriedades do produto escalar usando a notação de Dirac, com $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$ e $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^* \quad (1)$$
$$\langle\varphi|\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2\rangle = \lambda_1\langle\varphi|\psi_1\rangle + \lambda_2\langle\varphi|\psi_2\rangle \quad (2)$$
$$\langle\lambda_1\varphi_1 + \lambda_2\varphi_2|\psi\rangle = \lambda_1^*\langle\varphi_1|\psi\rangle + \lambda_2^*\langle\varphi_2|\psi\rangle \quad (3)$$
$$\langle\psi|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}|\psi|^2 \quad (4)$$

## d) Operadores Lineares

Os operadores lineares são definidos em $\mathcal{E}$ da **mesma forma** que são definidos em $\mathfrak{F}$: entes matemáticos que atuam (agora) sobre kets e associam, a eles, outros kets com correspondência linear:

$$|\psi'\rangle = \mathbb{A}|\psi\rangle$$
$$\mathbb{A}[\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle] = \lambda_1\mathbb{A}|\psi_1\rangle + \lambda_2\mathbb{A}|\psi_2\rangle$$

A notação usada acima, onde $\mathbb{A}$ é um operador, é usual em mecânica quântica. Vamos ver, como exemplo, um operador que não havia sido tratado em $\mathfrak{F}$ por ser algo dificultoso de ser trabalhado nesse espaço, porém trivial com a notação de Dirac: **o operador projetor**.

O operador projetor, $\mathbb{P}_i$, onde $i$ denota sobre qual base está se projetando, é definido, de forma mais fácil e geral possível, para uma base unitária que irei generalizar como $|\psi\rangle$. Ou seja,

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1$$

Daí define-se $\mathbb{P}_\psi$ como sendo:

$$\boxed{\mathbb{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|}$$

Em um primeiro momento, soa estranho o contraste entre as duas expressões acima: inverter a ordem dos bras e kets transforma um número escalar $(1)$ em um operador linear $(\mathbb{P}_\psi)$. No entanto, ressalvo que é importante se familiarizar com o fato de expressões como $\langle \quad | \quad \rangle$ denotarem sempre grandezas escalares, uma vez que $\langle\ |$ implica em um funcional linear que resulta em um número quando aplicado sobre $|\ \rangle$.

Vamos verificar o que $\mathbb{P}_\psi$ de fato significa: tomemos um ket arbitrário $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$ e apliquemos o projetor sobre ele:

$$\mathbb{P}_{\psi}|\varphi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle$$

Invertendo a ordem entre a grandeza escalar $\langle\psi|\varphi\rangle$ e o ket $|\psi\rangle$:

$$\mathbb{P}_{\psi}|\varphi\rangle = \underbrace{\langle\psi|\varphi\rangle}_{escalar}\ \underbrace{|\psi\rangle}_{ket}$$

Ou seja, $|\ \rangle\langle\ |$ aplicado sobre um ket retorna outro ket, o que torna $\mathbb{P}$, de fato, um operador. Esse operador **projeta** o ket $|\varphi\rangle$ genérico sobre a base $|\psi\rangle$, usando como constante de proporcionalidade o produto escalar $\langle\psi|\varphi\rangle$. Isso significa que **projetar** sobre uma base nada mais é do que tomar o produto escalar daquela base com o que se deseja projetar escrito em função da base. Voltarei a tratar desse operador ao falar da relação de completeza.

## e) Conjugação Hermitiana

Um conceito importante de ser levado em conta surge da seguinte problemática: vimos que $\langle\lambda\psi| = \langle\psi|\lambda^*$, quando $\lambda \in \mathbb{C}$. E se tivéssemos não $\lambda$, mas um operador linear no interior do bra?

Nesse caso, ao retirar o operador linear de dentro do bra, devemos tomar seu **conjugado hermitiano**, ou operador adjunto. Ou seja, quando um operador $\mathbb{A}$ atua sobre um ket $|\psi\rangle$, temos:

$$|\psi\rangle \xRightarrow{\quad\mathbb{A}\quad} |\psi'\rangle = \mathbb{A}|\psi\rangle$$

**Transpor** o ket $|\psi\rangle$ no bra $\langle\psi|$ implica no seguinte:

$$\langle\psi| \xRightarrow{\quad\mathbb{A}^\dagger\quad} \langle\psi'| = \langle\psi|\mathbb{A}^\dagger$$

Onde o operador $\mathbb{A}^\dagger$ denota o **conjugado hermitiano** de $\mathbb{A}$. Portanto, definimos $\mathbb{A}^\dagger$ pela seguinte expressão:

$$\boxed{|\psi'\rangle = \mathbb{A}|\psi\rangle \ \Leftrightarrow \langle\psi'| = \langle\psi|\mathbb{A}^\dagger} \quad *$$

Usando o fato de que transpor o produto escalar resulta em:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*$$

Inserir um operador $\mathbb{A}$ atuando sobre $|\psi\rangle$ do lado esquerdo da expressão resulta, imediatamente, em:

$$\boxed{\langle\varphi|\mathbb{A}|\psi\ \rangle\ = \langle\psi|\mathbb{A}^\dagger|\varphi\rangle^*} \quad **$$

As relações $(*)$ e $(**)$ são suficientemente fortes para demonstrar que

$$\begin{aligned}(\mathbb{A}^\dagger)^\dagger &= \mathbb{A}\\ (\lambda\mathbb{A})^\dagger &= \lambda^*\mathbb{A}^\dagger\\ (\mathbb{A}+\mathbb{B})^\dagger &= \mathbb{A}^\dagger + \mathbb{B}^\dagger\end{aligned}$$

Por completeza, irei demonstrar a primeira relação: Queremos demonstrar que $\mathbb{A} = \left(\mathbb{A}^{\dagger}\right)^{\dagger}$. Usemos $(**)$:

$$\langle\psi|\mathbb{A}^{\dagger}|\,\varphi\rangle = \left\langle\varphi\left|\left(\mathbb{A}^{\dagger}\right)^{\dagger}\right|\psi\right\rangle^{*}$$

Mas

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

Portanto,

$$\langle\varphi|\mathbb{A}|\,\psi\rangle^{*} = \left\langle\varphi\left|\left(\mathbb{A}^{\dagger}\right)^{\dagger}\right|\psi\right\rangle^{*}$$

$$\boxed{\therefore\ \mathbb{A} = \left(\mathbb{A}^{\dagger}\right)^{\dagger}}$$

Por fim, vamos calcular a transposição de $\mathbb{AB}$, ou seja, $(\mathbb{AB})^{\dagger}$: considere o ket $|\varphi\rangle = \mathbb{AB}|\psi\rangle$. Façamos $\mathbb{B}|\psi\rangle = |\tau\rangle$ um ket autiliar, de forma que:

$$|\varphi\rangle = \mathbb{A}|\tau\rangle$$

Transpor a expressão acima significa:

$$\langle\varphi| = \langle\tau|\mathbb{A}^{\dagger}$$

Mas se $|\tau\rangle = \mathbb{B}|\psi\rangle$, sua transposição vale $\langle\tau| = \langle\psi|\mathbb{B}^{\dagger}$. Substituindo acima, ficamos com:

$$|\varphi\rangle = \mathbb{AB}|\psi\rangle \iff \langle\varphi| = \langle\psi|\mathbb{B}^{\dagger}\mathbb{A}^{\dagger}$$

Ou seja,

$$\boxed{(\mathbb{AB})^{\dagger} = \mathbb{B}^{\dagger}\mathbb{A}^{\dagger}}$$

Inverte-se a ordem dos operadores e toma-se o conjugado hermitiano de cada um deles.

Resumindo: O procedimento de transposição (ou conjugação hermitiana) de uma expressão na notação de Dirac é de fundamental importância, de forma que conhecer essa propriedade das transformações lineares facilita muito o trabalho. Para transpor qualquer expressão, por maior que ela seja, na notação de Dirac, <u>basta que se inverta a ordem de todos os membros e tome-se complexo conjugado das constantes e conjugado hermitiano dos operadores.</u>

Vamos, por exemplo, tomar o conjugado hermitiano da expressão:

$$\lambda\langle u|\mathbb{A}|\,v\rangle|w\rangle\langle\psi|$$

Nota-se que essa expressão é um operador (uma vez que $\langle u|\mathbb{A}|\,v\rangle$ e $\lambda$ são escalares). Sua conjugação, seguindo a regra sublinhada acima, é $|\psi\rangle\langle w|\langle v|\mathbb{A}^{\dagger}|\,u\rangle\lambda^{*}$

### f) Operadores Hermitianos

Por simplicidade, no curso de MQ que estamos estudando, todos os operadores de interesse serão **hermitianos**, ou seja, qualquer operador $\mathbb{A}$ tratado será tal que:

$$\boxed{\mathbb{A} = \mathbb{A}^\dagger}$$

E essa é a definição de um operador hermitiano. Um exemplo claro é o operador projeção $\mathbb{P}_\psi$ que tratamos anteriormente: vamos transpô-lo usando sua definição,

$$\mathbb{P}_\psi^\dagger = |\psi\rangle\langle\psi| = \mathbb{P}_\psi$$

Logo, $\mathbb{P}_\psi$ é hermitiano. Um comentário importante: o produto de dois operadores hermitianos $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ é hermitiano se, e somente se, $[\mathbb{A}, \mathbb{B}] = 0$. Em notação,

$$\boxed{\mathbb{A}\mathbb{B} = (\mathbb{A}\mathbb{B})^\dagger \iff [\mathbb{A}, \mathbb{B}] = 0}$$

Dois operadores quaisquer $\mathbb{X}$ e $\mathbb{Y}$ **comutam** se $[\mathbb{X}, \mathbb{Y}] = 0$.

## 4. Representação no Espaço de Estados $\mathcal{E}$

A representação em bases do espaço de estados é análoga a tudo que vimos para bases de funções no espaço $\mathfrak{F}$. Graças às bases, poderemos dar uma interpretação aos kets, bras e operadores como, respectivamente, matrizes coluna, linha ou matrizes quadradas, uma vez que os componentes de $|\psi\rangle$ em uma dada base são *números* e podem, portanto, ser dispostos de forma conveniente.

Iremos, novamente, tratar de bases discretas e contínuas (como $\{u_i(\boldsymbol{r})\}$ e $\{w_\alpha(\boldsymbol{r})\}$ em $\mathfrak{F}$) da forma mais geral possível e, posteriormente, partiremos para as aplicações vistas em sala: as bases de momento e de posição (exatamente como as bases $\{v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\}$ e $\{\xi_{\boldsymbol{r}_0}(\boldsymbol{r})\}$ em $\mathfrak{F}$).

O trabalho aqui será de introduzir os conceitos do item 2 para a notação de Dirac do item 3. Esse trabalho será, como pode ser observado, algo que simplifica a notação do item 2 e generaliza os conceitos, facilitando os cálculos.

**Notação**: Um conjunto discreto de kets será denotado por $\{|u_i\rangle\}$, onde $i = 1, 2, 3, \dots, n, \dots$, enquanto um conjunto contínuo de kets será denotado por $\{|w_\alpha\rangle\}$, onde $\boldsymbol{\alpha}$ denota um vetor qualquer de infinitas componentes que podem variar continuamente.

### a) Relação de Ortonormalidade

Um conjunto de kets (discretos ou contínuos) é dito **ortonormal** se ele satisfaz(respectivamente):

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

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

Dessa definição, fica claro que $\langle w_\alpha | w_\alpha \rangle$ não existe (explosão da delta de Dirac), o que implica na norma infinita de $|w_\alpha\rangle$, desqualificando-o como um ket bem definido (um ket bem definido é análogo a uma função $\psi(\boldsymbol{r})$ bem definida, ou seja, de norma finita e unitária). No entanto, os vetores de estado **podem** ser expressos sobre a base de $|w_{\alpha}\rangle$, de forma que é útil aceita-los como "kets generalizados".

### b) Relação de Completeza

Essa relação não foi tratada em $\mathfrak{F}$ por motivos de ser demasiadamente complicada de ser entendida nesse espaço. No entanto, no espaço de Hilbert $\mathcal{E}$, ela é uma relação trivial.

Um conjunto discreto $\{|u_i\rangle\}$, ou um contínuo $\{|w_{\alpha}\rangle\}$ constitui uma **base** se todo ket $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ puder ser escrito como uma expansão única em termos de $|u_i\rangle$ ou $|w_{\alpha}\rangle$. Ou seja,

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$$
$$|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{\alpha}\, c(\boldsymbol{\alpha})|w_{\alpha}\rangle$$

Vamos assumir que essas bases são ortonormais, como ditas em $4a$. Dessa forma, podemos calcular a componente $c_j$ do vetor de estado $|\psi\rangle$ ou a componente contínua $c(\boldsymbol{\alpha}')$ como sendo a projeção de $|\psi\rangle$ sobre os elementos $|u_j\rangle$ ou $|w_{\alpha'}\rangle$, respectivamente.

$$\langle u_j|\psi\rangle = \langle u_j|\sum_i c_i|u_i\rangle = \sum_i c_i \underbrace{\langle u_j|u_i\rangle}_{=\delta_{ji}} = c_j$$

$$\langle w_{\alpha'}|\psi\rangle = \langle w_{\alpha'}|\int d\boldsymbol{\alpha}\, c(\boldsymbol{\alpha})|w_{\alpha}\rangle = \int d\boldsymbol{\alpha}\, c(\boldsymbol{\alpha})\ \underbrace{\langle w_{\alpha'}|w_{\alpha}\rangle}_{=\delta(\boldsymbol{\alpha}'-\boldsymbol{\alpha})} = c(\boldsymbol{\alpha}')$$

Ou seja, podemos escrever que:

$$c_i = \langle u_i|\psi\rangle$$
$$c(\boldsymbol{\alpha}) = \langle w_{\alpha}|\psi\rangle$$

Vamos substituir essas duas expressões na expansão de $|\psi\rangle$: primeiramente, no caso discreto,

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i|u_i\rangle = \sum_i \langle u_i|\psi\rangle|u_i\rangle = \underbrace{\sum_i |u_i\rangle\langle u_i|}_{=\mathbb{I}}\,\psi\rangle = \mathbb{I}|\psi\rangle$$

Ou seja, existe um operador, que damos o nome de **operador identidade** $\mathbb{I}$, que ao atuar sobre um ket $|\psi\rangle$ retorna o próprio ket $|\psi\rangle$ no caso de uma base discreta. Na base contínua,

$$|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{\alpha}\, c(\boldsymbol{\alpha})|w_{\alpha}\rangle = \int d\boldsymbol{\alpha}\langle w_{\alpha}|\psi\rangle|w_{\alpha}\rangle = \underbrace{\int d\boldsymbol{\alpha}\ |w_{\alpha}\rangle\langle w_{\alpha}|}_{=\mathbb{I}}\,\psi\rangle = \mathbb{I}|\psi\rangle$$

O operador identidade $\mathbb{I}$ existe, portanto, no caso discreto e no caso contínuo. A chamada **relação de completeza** que uma base ortonormal do espaço de Hilbert $\mathcal{E}$ deve satisfazer é, para o caso discreto e contínuo, respectivamente:

$$\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \mathbb{I}$$

$$\int d\boldsymbol{\alpha}\, |w_\alpha\rangle\langle w_\alpha| = \mathbb{I}$$

Dito isso, vale ressaltar que um conjunto de kets só é considerado uma base quando satisfaz **tanto** a relação de ortonormalidade **quanto** a relação de completeza.

**Interpretação da relação de completeza**: O operador $\mathbb{I}$ é uma soma de todos os possíveis operadores projeção que estudamos anteriormente. Observe que é uma relação que surge naturalmente, pois imagine somar todas as projeções de $|\psi\rangle$ numa dada base, ou seja, somar todos os componentes de $|\psi\rangle$ nessa dada base; esse procedimento originaria o próprio ket $|\psi\rangle$. Dessa forma, é razoável interpretar a relação de completeza como algo intrínseco e lógico a respeito de uma base.

## c) Representação de Kets e Bras

Numa dada base $\{|u_i\rangle\}$, o ket $|\psi\rangle$ pode ser representado como uma matriz coluna de coeficientes de $|\psi\rangle$:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \langle u_1|\psi\rangle \\ \langle u_2|\psi\rangle \\ \dots \\ \langle u_n|\psi\rangle \\ \dots \end{pmatrix}$$

Onde $\langle u_i|\psi\rangle$ representa a i-ésima coordenada de $|\psi\rangle$ na base $\{|u_i\rangle\}$. Numa base contínua, a matriz coluna teria infinitos índices contínuos e não será representada.

Bras, no entanto, devem ser representados como matrizes linha de infinitas componentes discretas. Seja um dado bra $\langle\varphi|$ expresso numa base $\{|u_i\rangle\}$. Uma representação pode ser então:

$$(\langle\varphi|u_1\rangle \;\; \langle\varphi|u_2\rangle \;\; \dots \;\; \langle\varphi|u_n\rangle \;\; \dots)$$

Isso condiz com o seguinte: o produto escalar denotado por $\langle\varphi|\psi\rangle$ pode ser visualizado como o **produto matricial** das representações acima descritas, ou seja,

$$\langle\varphi|\psi\rangle = (\langle\varphi|u_1\rangle \;\; \langle\varphi|u_2\rangle \;\; \dots \;\; \langle\varphi|u_n\rangle \;\; \dots) \begin{pmatrix} \langle u_1|\psi\rangle \\ \langle u_2|\psi\rangle \\ \dots \\ \langle u_n|\psi\rangle \\ \dots \end{pmatrix}$$

Vale ressaltar que, por mais que essa representação seja útil para a visualização, ela será pouquissimamente utilizada ao longo do curso, apenas em exercícios teóricos em busca de algum entendimento discreto.

## d) Representação de Operadores

De forma análoga aos kets e bras, os operadores também podem ser representados como matrizes. No caso discreto (o caso contínuo seria difícil de representar, verifique a página 126 do Cohen para mais detalhes), poderíamos associar os componentes do operador $\mathbb{A}$ numa base $\{|u_i\rangle\}$ como:

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

E, dessa forma, dispor os elementos na seguinte matriz:

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} \mathbb{A}_{11} & \mathbb{A}_{12} & \cdots & \mathbb{A}_{1n} & \cdots \\ \mathbb{A}_{21} & \mathbb{A}_{22} & \cdots & \mathbb{A}_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \mathbb{A}_{n1} & \mathbb{A}_{n2} & \ddots & \mathbb{A}_{nn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \end{pmatrix}$$

Para determinar os elementos do **produto** de dois operadores, basta que usemos a relação de completeza. Relembremos:

$$\mathbb{I} = \sum_k |u_k\rangle\langle u_k|$$

Daí, usando o produto de operadores $\mathbb{A}\mathbb{B}$, ficamos com:

$$\begin{aligned} \langle u_i|\mathbb{A}\mathbb{B}|u_j\rangle &= \langle u_i|\mathbb{A}\mathbb{I}\mathbb{B}|u_j\rangle \\ &= \sum_k \langle u_i|\mathbb{A}|u_k\rangle\langle u_k|\mathbb{B}|u_j\rangle \end{aligned}$$

Ou seja, basta multiplicar matricialmente os operadores $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ para obter a matriz que representa o operador $\mathbb{A}\mathbb{B}$.

Os **operadores adjuntos** ou **conjugados hermitianos** também são representados por matrizes. Notemos que se o operador $\mathbb{A}$ é hermitiano, então:

$$\mathbb{A}^\dagger = \mathbb{A}$$

As componentes de $\mathbb{A}^\dagger$ na base $\{|u_i\rangle\}$ são:

$$\left(\mathbb{A}^\dagger\right)_{ij} = \langle u_i|\mathbb{A}^\dagger|u_j\rangle = \langle u_j|\mathbb{A}|u_i\rangle^* = \mathbb{A}_{ji}^*$$

Logo, temos:

$$\boxed{\left(\mathbb{A}^\dagger\right)_{ij} = \mathbb{A}_{ji}^*}$$

Ou seja, a conjugada hermitiana $\mathbb{A}^\dagger$ é formada ao espelhar a matriz $\mathbb{A}$ em sua diagonal principal e tomar o complexo conjugado de suas componentes.

$$\mathbb{A}^\dagger = \begin{pmatrix} \mathbb{A}_{11}^* & \mathbb{A}_{21}^* & \cdots & \mathbb{A}_{n1}^* & \cdots \\ \mathbb{A}_{12}^* & \mathbb{A}_{22}^* & \cdots & \mathbb{A}_{n2}^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \mathbb{A}_{1n}^* & \mathbb{A}_{2n}^* & \ddots & \mathbb{A}_{nn}^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \end{pmatrix}$$

Isso implica que, sempre, $\mathbb{A}_{ii} = \mathbb{A}_{ii}^*$, o que prova que a diagonal principal de uma matriz hermitiana é sempre composta por números reais.

## e) Autovalores e Autovetores

Define-se como **a equação de autovalores e autovetores de um operador** $\mathbb{A}$ como sendo:

$$\boxed{\mathbb{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle}$$

Onde $\lambda \in \mathbb{C}$ é dito o **autovalor** do operador $\mathbb{A}$ e $|\psi\rangle$ são seus **autovetores**. Essa equação resume muita informação em poucas notações. Vamos analisa-la sobre a perspectiva de operações matriciais para que se compreenda bem:

O lado esquerdo da expressão denota uma matriz quadrada aplicada sobre uma matriz coluna, enquanto o lado direito denota apenas uma matriz coluna de números. Ou seja,

$$\begin{pmatrix} \mathbb{A}_{11} & \mathbb{A}_{12} & \cdots & \mathbb{A}_{1n} & \cdots \\ \mathbb{A}_{21} & \mathbb{A}_{22} & \cdots & \mathbb{A}_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \mathbb{A}_{n1} & \mathbb{A}_{n2} & \ddots & \mathbb{A}_{nn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle u_1|\psi\rangle \\ \langle u_2|\psi\rangle \\ \cdots \\ \langle u_n|\psi\rangle \\ \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1|\psi\rangle \\ \lambda_2|\psi\rangle \\ \cdots \\ \lambda_n|\psi\rangle \\ \cdots \end{pmatrix}$$

Isso significa que existem **infinitos autovalores** de um operador infinito. Melhor dizendo: uma matriz $n \times n$ possui $n$ autovalores. Esses autovalores podem ser unívocos ou não (eles são raízes de um polinômio de ordem $n$, daí podem se repetir ou não).  Para um dado autovalor $\lambda$, existe um autovetor $|\psi_\lambda\rangle$ associado. Dessa forma, podemos caracterizar qualquer operador $\mathbb{A}$ pelo conjunto de autovalores e autovetores que o forma.

O uso dessas grandezas pode parecer inicialmente complicado. No entanto, é importante que se ressalve o motivo de utilizá-los: **um operador $\mathbb{A}$ expresso em termos de seus autovetores é uma matriz diagonal com elementos iguais a $\boldsymbol{\lambda}$ ou 0.** Isso significa, que podemos sempre tomar um operador complicado $\mathbb{A}$ (complicado em termos de elementos matriciais) e torna-lo simples ao diagonalizá-lo, ou seja, **mudar a base em que ele está sendo trabalhado**.

O que eu quero dizer com isso é: o procedimento de diagonalização, que faz com que a matriz $\mathbb{A}$ escrita sobre uma base qualquer $\{|u_i\rangle\}$ seja escrita sobre a base de seus autovetores $|\psi\rangle$,

$$\begin{pmatrix} \mathbb{A}_{11} & \mathbb{A}_{12} & \cdots & \mathbb{A}_{1n} & \cdots \\ \mathbb{A}_{21} & \mathbb{A}_{22} & \cdots & \mathbb{A}_{2n} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \mathbb{A}_{n1} & \mathbb{A}_{n2} & \ddots & \mathbb{A}_{nn} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \xRightarrow{diagonalização} \begin{pmatrix} \lambda_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_n \end{pmatrix}$$

Faz com que trabalhar com $\mathbb{A}$ seja mais simples. Trabalhar com matrizes é sempre trabalhoso no processo de multiplicação. No entanto, multiplicar matrizes diagonais é algo trivial. Daí o interesse nos autovalores e autovetores.

Mas isso é realmente verdade? A diagonalização é, de fato, trabalhar sobre a base dos autovetores? Veja que sim: tome uma matriz $\mathbb{A}$ qualquer, de elementos $(\mathbb{A})_{ij}$. Vamos calcular os elementos na base dos autovetores $|\psi\rangle$:

$$(\mathbb{A})_{ij} = \langle\psi_i|\mathbb{A}|\psi_j\rangle$$

Vamos agora fazer uso da equação de autovalores: $\mathbb{A}|\psi_j\rangle = \lambda_j|\psi_j\rangle$. Como $\lambda_j$ é uma constante, ela pode sair do produto escalar e ficamos com:

$$(\mathbb{A})_{ij} = \lambda_j\langle\psi_i|\psi_j\rangle$$

Mas o fato desse conjunto de vetores ser ortonormal se o operador $\mathbb{A}$ é hermitiano (vamos demonstrar isso mais afrente) faz com que $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$, o que implica, necessariamente, que somente os elementos $(\mathbb{A})_{ii}$ são diferentes de zero, e são iguais a $\lambda_i$, como se espera da matriz de diagonalização, como queríamos demonstrar.

Existem outros nomes que são usados, sem perda de sentido, para autovalores e autovetores:

Autovalores $\Leftrightarrow$ Autofunção

Autovetores $\Leftrightarrow$ Autoestado

A determinação dessas entidades se dá através do processo de **diagonalização da matriz $\mathbb{A}$.** A fim de simplificar a notação, vamos supor que ela tenha ordem $n$(seja finita). Então, podemos dizer que a diagonalização é feita da seguinte forma:

$$\mathbb{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$$

$$\mathbb{A}|\psi\rangle - \lambda|\psi\rangle = 0$$

Usando a notação matricial,

$$(\mathbb{A} - \lambda I)|\psi\rangle = 0$$

Onde $I$ denota a matriz identidade de ordem $n$. Esse sistema só possui solução única se

$$\det[\mathbb{A} - \lambda I] = 0$$

Onde $\det[\quad]$ denota o determinante de uma matriz. Isso significa que os autovalores $\lambda$ são soluções da seguinte equação:

$$\begin{vmatrix} \mathbb{A}_{11}-\lambda & \mathbb{A}_{12} & \mathbb{A}_{13}\cdots & \mathbb{A}_{1n} \\ \mathbb{A}_{21} & \mathbb{A}_{22}-\lambda & \mathbb{A}_{23}\cdots & \mathbb{A}_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbb{A}_{1n} & \mathbb{A}_{2n} & \cdots & \ldots\mathbb{A}_{nn}-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

Uma vez determinados as $n$ raízes $\lambda$, substituir cada um desses valores em

$$(\mathbb{A}-\lambda I)|\psi\rangle = 0$$

Usando $|\psi\rangle$ um vetor genérico de componentes $x_1, x_2, \ldots, x_n$ irá determinar as $n$ componentes do autovetor $|\psi_\lambda\rangle$ correspondente ao autovalor $\lambda$.

Antes de continuar, deixe-me provar duas propriedades importantes sobre os autovalores e autovetores de operadores **hermitianos**.

**Propriedade**: Se $\mathbb{A}$ é um operador hermitiano do espaço de Hilbert $\mathcal{E}$, então seus autovalores são reais.

*Demonstração:* Vamos partir das duas informações que sabemos: $\mathbb{A}^\dagger = \mathbb{A}$ e para o conjunto de autovetores $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$, temos

$$\mathbb{A}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \quad (I)$$

Vamos tomar o próprio vetor $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ e projetar $\mathbb{A}|\psi\rangle$ sobre ele. Ou seja,

$$\langle\psi|\mathbb{A}|\psi\rangle = \lambda\langle\psi|\psi\rangle \quad (II)$$

Agora, tomemos a expressão transposta de $(I)$ acima:

$$\langle\psi|\mathbb{A}^\dagger = \langle\psi|\lambda^*$$

Aplicando esse funcional sobre $|\psi\rangle$, ficamos com:

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

Mas, se $\mathbb{A}^\dagger = \mathbb{A}$, então $\lambda = \lambda^*$ e, portanto, $\lambda \in \mathbb{R}$, como gostaria de se demonstrar.

**Propriedade**: Se $\mathbb{A}$ é um operador hermitiano do espaço de Hilbert $\mathcal{E}$, então para dois autovalores distintos $\lambda_1$ e $\lambda_2$, os autovetores correspondentes $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são ortogonais. (São ortonormais a partir do momento que os dividimos por sua norma e tomamos o conjunto normalizado, o que é feito com naturalizade).

*Demonstração:* Vamos agora tomar a equação de autovalores para $|\psi_1\rangle$:

$$\mathbb{A}|\psi_1\rangle = \lambda_1|\psi_1\rangle$$

E, agora, projetá-lo sobre $|\psi_2\rangle$:

$$\langle\psi_2|\mathbb{A}|\psi_1\rangle = \lambda_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle$$

Mas sabemos que

$$\langle\psi_2|\mathbb{A}^\dagger = \langle\psi_2|\lambda_2^* = \langle\psi_2|\lambda_2$$

De forma que

$$\langle\psi_2|\mathbb{A}^\dagger|\psi_1\rangle = \lambda_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle$$

Como $\mathbb{A}^\dagger = \mathbb{A}$,

$$\lambda_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle = \lambda_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle$$

Tomando a evidência de $\langle\psi_2|\psi_1\rangle$:

$$(\lambda_1 - \lambda_2)\langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0$$

Como $\lambda_1 \neq \lambda_2$ por hipótese, $\langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0$, como gostaria de se demonstrar.

Vamos, agora, estudar algumas consequências importantes dos autovalores e autovetores de operadores no espaço de Hilbert $\mathcal{E}$.

**Teorema:** Se dois operadores $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ comutam e se $|\psi\rangle$ é um autovetor de $\mathbb{A}$, então $\mathbb{B}|\psi\rangle$ é também um autovetor de $\mathbb{A}$, com o mesmo autovalor. (Demonstração: página 139)

O próximo teorema só vale para operadores que são ditos **observáveis.** Um operador $\mathbb{A}$ é dito um **observável** quando seu sistema ortonormal de autovetores forma uma base no espaço. Para que não tenhamos mais complicações, tenha em mente que os operadores de posição e momento (que iremos trabalhar futuramente) **são** observáveis e possuem bases correspondentes de posição e momento.

**Teorema:** Se dois observáveis $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ comutam, e se $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são dois autovetores de $\mathbb{A}$ com autovalores diferentes, então o elemento matricial $\langle\psi_1|\mathbb{B}|\psi_2\rangle$ é zero. (Demonstração: página 140).

O próximo teorema pode ser considerado o de maior importância entre os três vistos até aqui:

**Teorema:** Se dois observáveis $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ comutam, pode-se construir uma base ortonormal do espaço de estados com autovetores comuns a $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$.

A implicação desse teorema é poderosíssima. Como não somos capazes de construir uma base ortonormal com elementos de ambos os observáveis posição e momento, então eles não comutam, o que implica que nunca poderemos determinar precisamente a posição **e** o momento de uma partícula ao mesmo tempo.

## 5. Base de posição e base de momento

Em 4, transladamos os conceitos importantes que foram definidos no item 2 em $\mathfrak{F}$ para o espaço de estados $\mathcal{E}$ usando a notação de Dirac (3). Agora, iremos aplicar todo esse embasamento matemático sobre duas bases importantes que são originadas de dois observáveis: as bases de posição e de momento.

No espírito de 4, as analogias que serão feitas são as seguintes: as bases de ondas planas em $\mathfrak{F}$, $\{v_{\boldsymbol{p}}(\boldsymbol{r})\}$, serão análogas à base de momento, $\{|\boldsymbol{p}\rangle\}$, em $\mathcal{E}$; enquanto a base das deltas de Dirac, $\{\xi_{\boldsymbol{r}_0}(\boldsymbol{r})\}$ serão análogas à base de posição, $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$. Essas analogias nos permitem escrever justamente as propriedades que caracterizam $\{|\boldsymbol{p}\rangle\}$ e $\{|\boldsymbol{r}\rangle\}$, respectivamente, como bases de $\mathcal{E}$:

$$\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}'\rangle = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$$
$$\int d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r}| = \mathbb{I}$$

E

$$\langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}'\rangle = \delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')$$
$$\int d\boldsymbol{p}\ |\boldsymbol{p}\rangle\langle \boldsymbol{p}| = \mathbb{I}$$

Que são, respectivamente, as relações de ortonormalidade e completeza das bases.

## a) Produto Escalar

Vamos estudar uma característica interessante que surge ao tomar o produto escalar justamente nas bases de posição e momento: primeiramente, tomemos luz aos seguintes fatos:

$$\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle = \psi(\boldsymbol{r})$$
$$\langle \boldsymbol{p}|\psi\rangle = \tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$$

Isso decorre justamente da analogia que fazemos à base de posições e momentos, a, respectivamente, as bases de deltas de Dirac e de ondas planas de $\mathfrak{F}$: representar a função de onda $\psi$ em termos das posições é mesmo que projetar ela sobre a base das posições e representa-la na base de momentos (ou seja, como a transformada de Fourier da representação nas posições) é o mesmo que projetar $\psi$ sobre a base dos momentos.

É importante também notar que inverter a ordem das projeções origina complexos conjugados,

$$\langle \psi|\boldsymbol{r}\rangle = \psi^*(\boldsymbol{r})$$
$$\langle \psi|\boldsymbol{p}\rangle = \tilde{\psi}^*(\boldsymbol{p})$$

Vamos, então, entender o produto escalar entre dois vetores de estado $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ e $|\varphi\rangle \in \mathcal{E}$, que representam funções de onda $\psi \in \mathfrak{F}$ e $\varphi \in \mathfrak{F}$: inicialmente, usando que,

$$\mathbb{I} = \int d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r}|$$

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|\mathbb{I}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}\ \underbrace{\langle\varphi|\boldsymbol{r}\rangle}_{=\varphi^*(\boldsymbol{r})}\underbrace{\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle}_{=\psi(\boldsymbol{r})} = \int d\boldsymbol{r}\ \varphi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$$

Que é justamente o que havíamos definido como o produto escalar $(\varphi, \psi)$ em 2. Dessa forma, justifica-se pela relação de identidade o que havia sido "postulado" como o produto escalar $\langle\varphi|\psi\rangle$ em $\mathcal{E}$ ser análogo a $(\varphi, \psi)$ em $\mathfrak{F}$.

Ainda, podemos usar a representação de momentos,

$$\mathbb{I} = \int d\boldsymbol{p}\ |\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}|$$

O que resulta em:

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|\mathbb{I}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{p}\ \underbrace{\langle\varphi|\boldsymbol{p}\rangle}_{=\tilde{\varphi}^*(\boldsymbol{p})}\underbrace{\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle}_{=\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})} = \int d\boldsymbol{p}\ \tilde{\varphi}^*(\boldsymbol{p})\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$$

Isso mostra que as representações sobre essas bases são análogas a menos da transformada de Fourier que deve operar sobre as funções de onda no caso da representação de momentos.

## b) Mudando de $|r\rangle$ para $|p\rangle$

Da analogia a $\mathfrak{F}$, a relação entre $|\boldsymbol{r}\rangle$ e $|\boldsymbol{p}\rangle$ deve surgir de uma transformada de Fourier. De fato, a relação mais importante entre essas duas bases é a seguinte:

$$\boxed{\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle = \langle\boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}\rangle^* = (2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}}}$$

Onde $\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}$ denota o produto escalar entre posição e momento; e o número 3 na potência de $(2\pi\hbar)$ denota a dimensão do problema. Essa expressão diz o seguinte: projetar os momentos sobre a base das posições é justamente a transformada de Fourier entre momento e posição.

Vamos provar que isso é verdade: projetemos a função de estado $|\psi\rangle$ sobre a base das posições e usemos a relação de completeza dos momentos:

$$\underbrace{\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle}_{\psi(\boldsymbol{r})} = \int d\boldsymbol{p}\quad \underbrace{\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle}_{=(2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}}}\quad \underbrace{\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle}_{\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})}$$

$$\therefore\ \psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int d\boldsymbol{p}\ \tilde{\psi}(\boldsymbol{p})e^{i\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}/\hbar}$$

Exatamente como foi visto em $2e_1$. De forma análoga, podemos expressar $\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$ em função de $\psi(\boldsymbol{r})$ ao projetar $|\psi\rangle$ sobre a base dos momentos e usar a relação de completeza das posições:

$$\underbrace{\langle \boldsymbol{p}|\psi\rangle}_{\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})} = \int d\boldsymbol{r} \quad \underbrace{\langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{r}\rangle}_{=(2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{-i}{\hbar}\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}}} \quad \underbrace{\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle}_{\psi(\boldsymbol{r})}$$

$$\therefore \tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}}\int d\boldsymbol{r}\ \ \psi(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}/\hbar}$$

Algo importante deve ser dito aqui: o que chamamos de **função de onda** $\psi(\boldsymbol{r})$ é justamente a projeção de $|\psi\rangle$ na base das posições. Sua projeção na base de momentos **não é uma função de onda**, mas sim uma **transformada de Fourier** de uma função de onda.

### c) Os operadores $\vec{\mathbb{r}}$ e $\vec{\mathbb{p}}$

Vamos iniciar a abordagem aqui ao introduzir um operador: considere o operador denotado por $\mathbb{x}$ o operador que, ao atuar sobre um vetor de estado $|\psi\rangle$, o multiplica pelo valor de sua coordenada $x$ no espaço. Ou seja,

$$\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{x}|\psi\rangle = x\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle$$

Isso significa que podemos definir (analogamente) operadores $\mathbb{y}$ e $\mathbb{z}$ que multiplicam o ket $|\psi\rangle$ por, respectivamente, suas coordenadas $y$ e $z$ no espaço de posições. Fica claro que esses operadores **devem** ser definidos sobre a base de posições, uma vez que as componentes $x, y$ e $z$ só existem quando usamos $|\psi\rangle$ como representação de $\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(x, y, z)$.

Dito isso, nota-se que é de extrema facilidade trabalhar com $\mathbb{x}, \mathbb{y}$ e $\mathbb{z}$ sobre a base de posições:

$$\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{x}|\psi\rangle = x\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle = x\psi(\boldsymbol{r})$$
$$\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{y}|\psi\rangle = y\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle = y\psi(\boldsymbol{r})$$
$$\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{z}|\psi\rangle = z\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle = z\psi(\boldsymbol{r})$$

Vejamos que esses operadores são hermitianos. Consideremos, por exemplo, o operador $\mathbb{x}$. Suas componentes numa dada base representada pelos kets $|\varphi\rangle$ e $|\psi\rangle$:

$$\langle \varphi|\mathbb{x}|\psi\rangle = \langle \varphi|\mathbb{I}\mathbb{x}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}\,\langle \varphi|\boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{x}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}\ \varphi^*(\boldsymbol{r})x\psi(\boldsymbol{r}) = \left[\int d\boldsymbol{r}\ \psi^*(\boldsymbol{r})x\varphi(\boldsymbol{r})\right]^*$$
$$= \left[\int d\boldsymbol{r}\,\langle \psi|\boldsymbol{r}\rangle\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{x}|\varphi\rangle\right]^* = \langle \psi|\mathbb{x}|\varphi\rangle^*$$

Logo, $\mathbb{x}$ é hermitiano (o termo $\mathbb{x}_{\varphi\psi}$ é igual ao termo $\mathbb{x}^*_{\psi\varphi}$, o que mostra que ele é hermitiano). Analogamente, prova-se que $\mathbb{y}$ e $\mathbb{z}$ também são hermitianos.

De uma forma simplificada, utilizando um abuso de notação, basta entender esses operadores hermitianos como definidos da seguinte forma:

$$\mathbb{x}|\boldsymbol{r}\rangle = x|\boldsymbol{r}\rangle$$
$$\mathbb{y}|\boldsymbol{r}\rangle = y|\boldsymbol{r}\rangle$$
$$\mathbb{z}|\boldsymbol{r}\rangle = z|\boldsymbol{r}\rangle$$

Isso é, de fato, um abuso de notação, pois o ket $|\boldsymbol{r}\rangle$ não é bem definido para esse tipo de cálculo, mas usá-lo dessa forma facilita muito o entendimento das expressões. Não vamos nos preocupar com esse tipo de abusos de agora em diante e vamos considerar as equações acima como **equações de autovalores e autovetores** dos operadores $\mathbb{x}$, $\mathbb{y}$ e $\mathbb{z}$.

Podemos sumarizar esses três operadores em um único **vetor de operadores**, chamado **operador posição** $\vec{\mathbb{r}}$, que produz a seguinte ação quando atua sobre a base das posições:

$$\boxed{\vec{\mathbb{r}}|\boldsymbol{r}\rangle = \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}\rangle}$$

Os componentes desse operador podem ser encontrados sobre uma base qualquer da seguinte forma: Como ele é uma sumarização de 3 operadores hermitianos, ele também é hermitiano, e vale dizer que:

$$\langle\boldsymbol{r}|\vec{\mathbb{r}} = \langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}$$

E, portanto, para um ket $|\psi\rangle \in \mathcal{E}$ que simboliza uma função de onda:

$$\langle\boldsymbol{r}|\vec{\mathbb{r}}|\psi\rangle = \langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}|\psi\rangle = \boldsymbol{r}\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle = \boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r})$$

Então suas componentes numa base com elementos representados por $|\varphi\rangle$ e $|\psi\rangle$ são:

$$\langle\varphi|\vec{\mathbb{r}}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}\ \underbrace{\langle\varphi|\boldsymbol{r}\rangle}_{\varphi^*(\boldsymbol{r})}\underbrace{\langle\boldsymbol{r}|\vec{\mathbb{r}}|\psi\rangle}_{=\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r})} = \int d\boldsymbol{r}\ \varphi^*(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{r}\,\psi(\boldsymbol{r})$$

De forma completamente análoga, para a base dos momentos, podemos definir os operadores $\mathbb{p}_x$, $\mathbb{p}_y$ e $\mathbb{p}_z$ que atuam sobre kets $|\psi\rangle$ multiplicando eles pelos respectivos momentos nas direções $x, y$ e $z$, chamados $p_x$, $p_y$ e $p_z$. Fica claro que, para que isso possa ser feito, $|\psi\rangle$ deve estar representando a transformada de Fourier da função de onda $\psi$, ou seja, $\tilde{\psi}(\boldsymbol{p}) = \tilde{\psi}(p_x, p_y, p_z)$, para que possamos extrair os valores dos momentos. Então, devemos trabalhar sobre a base dos momentos:

$$\langle\boldsymbol{p}|\mathbb{p}_x|\psi\rangle = p_x\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle$$
$$\langle\boldsymbol{p}|\mathbb{p}_y|\psi\rangle = p_y\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle$$
$$\langle\boldsymbol{p}|\mathbb{p}_z|\psi\rangle = p_z\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle$$

De forma análoga a $\mathbb{x}$, demonstra-se que $\mathbb{p}_x$ também é hermitiano, e assim sucessivamente para os outros.

Exatamente como fizemos anteriormente, faremos uso de um abuso de linguagem e definiremos esses operadores como hermitianos aplicados sobre a base dos momentos:

$$\mathbb{p}_x|\boldsymbol{p}\rangle = p_x|\boldsymbol{p}\rangle$$
$$\mathbb{p}_y|\boldsymbol{p}\rangle = p_y|\boldsymbol{p}\rangle$$
$$\mathbb{p}_z|\boldsymbol{p}\rangle = p_z|\boldsymbol{p}\rangle$$

Sumarizando os três operadores num único **vetor de operadores**, obtemos o chamado **operador momento** $\vec{\mathbb{p}}$, que deve ser definido sobre a base dos momentos da seguinte forma:

$$\boxed{\vec{\mathbb{p}}|\boldsymbol{p}\rangle = \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}\rangle}$$

De forma análoga ao que foi visto acima, dado o fato de $\vec{\mathbb{p}}$ ser hermitiano, podemos escrever:

$$\langle \boldsymbol{p}|\vec{\mathbb{p}} = \langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}$$

Que, aplicado sobre um ket $|\psi\rangle$ que simboliza a transformada de Fourier de uma função de onda,

$$\langle \boldsymbol{p}|\vec{\mathbb{p}}|\psi\rangle = \langle \boldsymbol{p}|\boldsymbol{p}|\psi\rangle = \boldsymbol{p}\langle \boldsymbol{p}|\psi\rangle = \boldsymbol{p}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$$

E isso também nos permite calcular os componentes de $\vec{\mathbb{p}}$ numa base qualquer, representada pelos kets $|\varphi\rangle$ e $|\psi\rangle$ usando a relação de completeza para momentos:

$$\langle \varphi|\vec{\mathbb{p}}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{p}\ \underbrace{\langle \varphi|\boldsymbol{p}\rangle}_{\tilde{\varphi}^*(\boldsymbol{p})}\underbrace{\langle \boldsymbol{p}|\vec{\mathbb{p}}|\psi\rangle}_{=\boldsymbol{p}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})} = \int d\boldsymbol{p}\ \ \tilde{\varphi}^*(\boldsymbol{p})\ \boldsymbol{p}\ \tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$$

Vamos agora reconhecer o que aconteceria se aplicássemos o operador momento $\vec{\mathbb{p}}$ sobre um ket $|\psi\rangle$ que estivesse simbolizando uma função de onda, ou seja, na base das posições. Para isso, usemos a relação de completeza dos momentos:

$$\langle \boldsymbol{r}|\vec{\mathbb{p}}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{p}\quad \underbrace{\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{p}\rangle}_{=(2\pi\hbar)^{-3/2}e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}}}\quad \underbrace{\langle \boldsymbol{p}|\vec{\mathbb{p}}|\psi\rangle}_{=\boldsymbol{p}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})} = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int d\boldsymbol{p}\ e^{\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}.\boldsymbol{r}}\boldsymbol{p}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$$

Essa integral é a **transformada de Fourier** de $\boldsymbol{p}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$. Essa consideração que será feita está sendo imposta como um "postulado", porém é demonstrável (vide apêndice 1, relação 38-a do Cohen) que a transformada de Fourier dessa expressão, simbolizada por $\mathcal{F}\left(\boldsymbol{p}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})\right)$, é:

$$\mathcal{F}\left(\boldsymbol{p}\tilde{\psi}(\boldsymbol{p})\right) = \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r})$$

Onde $\boldsymbol{\nabla}$ é o **vetor gradiente**, $\boldsymbol{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y},\frac{\partial}{\partial z}\right)$. Dessa forma, podemos escrever que:

$$\langle \boldsymbol{r}|\vec{\mathbb{p}}|\psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle$$

Dessa informação, obtemos duas informações importantes: o operador de momento $\vec{\mathbb{p}}$ aplicado sobre vetores de estado coincide com o operador diferencial $\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}$ aplicado sobre funções de onda; além disso, podemos inferir da relação acima, usando um abuso de linguagem, que:

$$\boxed{\vec{\mathbb{p}}|\boldsymbol{r}\rangle = \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}|\boldsymbol{r}\rangle}$$

O último assunto que nos resta cobrir a respeito dos operadores $\vec{\mathbb{r}}$ e $\vec{\mathbb{p}}$ (visto que $\vec{\mathbb{r}}|\boldsymbol{p}\rangle$ não é de fundamental interesse até o momento do curso) é o que diz respeito à **comutabilidade** desses operadores.

Vamos iniciar com a comutação entre $\mathbb{x}$ e $\mathbb{p}_x$:

$$\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{r}|[\mathbb{x}, \mathbb{p}_x]|\psi\rangle &= \langle \boldsymbol{r}|\mathbb{x}\mathbb{p}_x - \mathbb{p}_x\mathbb{x}|\psi\rangle \\
&= x\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{p}_x|\psi\rangle - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{x}|\psi\rangle \\
&= \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial}{\partial x}\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle - \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}x\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle \\
&= \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial}{\partial x}\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle - \frac{\hbar}{i}\left[\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle + x\frac{\partial}{\partial x}\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle\right] \\
&= i\hbar\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle
\end{aligned}$$

Logo, o comutador vale:

$$[\mathbb{x}, \mathbb{p}_x] = i\hbar$$

Esse procedimento pode ser repetido para todos os operadores de momento e posição entre sí. Usando a seguinte notação, o resultado dessas comutações está sumarizado a seguir:

$$\begin{aligned}
\mathbb{r}_1 &= \mathbb{x} \\
\mathbb{r}_2 &= \mathbb{y} \\
\mathbb{r}_3 &= \mathbb{z} \\
\mathbb{p}_1 &= \mathbb{p}_x \\
\mathbb{p}_2 &= \mathbb{p}_y \\
\mathbb{p}_3 &= \mathbb{p}_z
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\mathbb{r}_i, \mathbb{r}_j] &= 0 \\
[\mathbb{p}_i, \mathbb{p}_j] &= 0 \\
[\mathbb{r}_i, \mathbb{p}_j] &= i\hbar\delta_{ij}
\end{aligned}$$

Esse resultado nos diz que: os operadores de posição comutam entre si, os operadores de momento também comutam entre si, e os operadores de posição e momento podem ou não comutar entre si (os de mesmo índice não comutam).

Pode não parecer relevante num primeiro momento, mas isso nos leva ao princípio da incerteza: como eu não posso operar de forma arbitrária o operador posição e o operador momento numa mesma direção, eu nunca saberei exatamente posição e momento ao mesmo tempo, pois ao aplicar um operador sobre $|\psi\rangle$ já implica necessariamente que a aplicação do próximo está deturpada. Isso também implica no fato de não podermos expressar a função de onda ao mesmo tempo em termos de $x$ e $p_x$, por exemplo, mas podermos fazê-lo livremente em termos de $x$, $p_y$ e $p_z$, uma vez que os operadores $\mathbb{x}$, $\mathbb{p}_y$ e $\mathbb{p}_z$ comutam entre si.

## 6. Equação de Schrödinger

Vamos agora estudar uma partícula de massa $m$ que tem seu estado quântico descrito pela função de onda $\psi(\boldsymbol{r})$. Para isso, vamos começar relacionando o momento da partícula, $\boldsymbol{p}$, com seu vetor de onda, $\boldsymbol{k}$, da seguinte forma:

$$\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}$$

Também podemos relacionar o operador momento $\vec{\mathbb{p}}$ com o operador do vetor de onda, $\vec{\mathbb{k}}$, usando a mesma razão de proporcionalidade:

$$\vec{\mathbb{p}} = \hbar \vec{\mathbb{k}}$$

Isso implica que

$$\vec{\mathbb{k}}|\psi\rangle = \boldsymbol{k}|\psi\rangle$$

$\vec{\mathbb{k}}$ é um operador hermitiano, por ser proporcional a um hermitiano.

### a) Equação Independente do Tempo: Forma Diferencial

Agora, vamos trabalhar com uma pequena sutileza: se a energia da partícula é constante ao longo do tempo, ou seja, estamos trabalhando em **estados estacionários**, então o operador **energia**, também chamado **operador hamiltoniano** $\mathbb{H}$ atua sobre a função de estado $|\psi\rangle$ multiplicando-a pela sua própria energia $E$. Ou seja,

$$\mathbb{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Vamos lidar inicialmente com essa situação e deduzir a **equação de Schrödinger independente do tempo**. Para isso, lembremos que o hamiltoniano de um sistema deve ser escrito, em notação de operadores, como a soma da energia cinética $\mathbb{T}$ e a energia potencial $\mathbb{V}$ da seguinte forma:

$$\mathbb{H}(\vec{\mathbb{r}}, \vec{\mathbb{p}}) = \mathbb{T}(\vec{\mathbb{p}}) + \mathbb{V}(\vec{\mathbb{r}})$$

Novamente ressalto: originalmente, $\mathbb{H} = \mathbb{H}(t, \vec{\mathbb{r}}, \vec{\mathbb{p}})$, mas estamos tratando o caso independente do tempo. Sabemos ainda que uma partícula de massa $m$ tem energia cinética dada pela expressão

$$\mathbb{T}(\vec{\mathbb{p}}) = \frac{\vec{\mathbb{p}}^2}{2m}$$

Usando a notação com o operador vetor de onda:

$$\mathbb{T}(\vec{\mathbb{k}}) = \frac{\left(\hbar \vec{\mathbb{k}}\right)^2}{2m}$$

Dessa forma, o hamiltoniano $\mathbb{H}(\vec{\mathbb{r}}, \vec{\mathbb{k}})$ pode ser escrito como:

$$\mathbb{H}(\vec{\mathbb{r}}, \vec{\mathbb{k}}) = \frac{\left(\hbar \vec{\mathbb{k}}\right)^2}{2m} + \mathbb{V}(\vec{\mathbb{r}})$$

E essa é a expressão geral do hamiltoniano para o caso estacionário. Vamos estudar, então, a equação de autovalores do hamiltoniano, ou seja,

$$\mathbb{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Vamos projetar essa equação na base das posições, $|\boldsymbol{r}\rangle$:

$$\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{H}|\psi\rangle = E\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle$$

Sabemos que $\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle = \psi(\boldsymbol{r})$ é a função de onda da partícula. Ainda, vamos abrir o hamiltoniano de acordo com o que foi visto anteriormente:

$$\left\langle \boldsymbol{r} \left| \frac{\left(\hbar\vec{\mathbb{k}}\right)^2}{2m} + \mathbb{V} \right| \psi \right\rangle = E\psi(\boldsymbol{r})$$

Podemos quebrar essa soma de operadores em duas expressões:

$$\left\langle \boldsymbol{r} \left| \frac{\left(\hbar\vec{\mathbb{k}}\right)^2}{2m} \right| \psi \right\rangle + \langle \boldsymbol{r}|\mathbb{V}(\vec{\mathbb{r}})|\psi\rangle = E\psi(\boldsymbol{r})$$

Algo que não foi dito anteriormente é o que diz respeito sobre **funções de operadores**, como, por exemplo, $\mathbb{V}$ é função do operador $\vec{\mathbb{r}}$. No entanto, não é algo difícil de ser deduzido e será tratado em anexo. No momento, confiemos no fato de que, se:

$$\vec{\mathbb{r}}|\boldsymbol{r}\rangle = \boldsymbol{r}|\boldsymbol{r}\rangle$$

Então

$$\mathbb{V}(\vec{\mathbb{r}})|\boldsymbol{r}\rangle = V(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{r}\rangle$$

Ou seja, basta multiplicar a base $|\boldsymbol{r}\rangle$ pelo valor do potencial em $\boldsymbol{r}$, $V(\boldsymbol{r})$. Dito isso, como $\vec{\mathbb{r}}$ é hermitiano, $\mathbb{V}(\vec{\mathbb{r}})$ também é, de forma que podemos escrever o termo $\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{V}(\vec{\mathbb{r}})|\psi\rangle$ como sendo:

$$\langle \boldsymbol{r}|\mathbb{V}(\vec{\mathbb{r}})|\psi\rangle = \langle \boldsymbol{r}|V(\boldsymbol{r})|\psi\rangle = V(\boldsymbol{r})\langle \boldsymbol{r}|\psi\rangle = V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$$

E isso implica na expressão

$$\left\langle \boldsymbol{r} \left| \frac{\left(\hbar\vec{\mathbb{k}}\right)^2}{2m} \right| \psi \right\rangle + V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

Vamos agora trabalhar com o outro termo de brakets que resta. Primeiramente, expulsemos as constantes para fora:

$$\left\langle \boldsymbol{r} \left| \frac{\left(\hbar\vec{\mathbb{k}}\right)^2}{2m} \right| \psi \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\langle \boldsymbol{r}|\vec{\mathbb{k}}^2|\psi\rangle$$

O operador $\vec{\mathbb{k}}^2$ nada mais é do que o operador $\vec{\mathbb{k}}$ aplicado duas vezes. Como vimos anteriormente (vimos para $\vec{\mathbb{p}}$, basta trocar ele por $\hbar\vec{\mathbb{k}}$ e obtém-se a expressão abaixo),

$$\vec{\mathbb{k}}|\boldsymbol{r}\rangle = -i\boldsymbol{\nabla}|\boldsymbol{r}\rangle$$

De forma que

$$\vec{\mathbb{k}}^2|\boldsymbol{r}\rangle = -\boldsymbol{\nabla}^2|\boldsymbol{r}\rangle$$

Como $\vec{\mathbb{k}}$ é hermitiano, $\vec{\mathbb{k}}^2$ também é, resultando em:

$$\langle\boldsymbol{r}|\vec{\mathbb{k}}^2 = \langle\boldsymbol{r}|(-\boldsymbol{\nabla}^2)$$

Daí, temos:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\langle\boldsymbol{r}|\vec{\mathbb{k}}^2|\psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(\boldsymbol{r})$$

Dessa forma, obtém-se a **equação de Schrödinger independente do tempo:**

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2\psi(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$$

Ou, exibindo o fator comum $\psi(\boldsymbol{r})$,

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})}$$

De uma maneira extremamente simples, usando o formalismo de Dirac, fomos capazes de deduzir a equação de Schrödinger independente do tempo.

## b) Equação Independente do Tempo: Forma Integral

Vamos agora ver o que acontece se projetarmos o hamiltoniano sobre a base de momentos (ou, nesse caso, de vetores de onda):

$$\mathbb{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\langle\boldsymbol{k}|\mathbb{H}|\psi\rangle = E\langle\boldsymbol{k}|\psi\rangle$$

Como vimos antes, $\langle\boldsymbol{p}|\psi\rangle = \tilde{\psi}(\boldsymbol{p})$ é a transformada de Fourier da função de onda $\psi(\boldsymbol{r})$ no espectro de momentos. Dessa forma, $\langle\boldsymbol{k}|\psi\rangle = \tilde{\psi}(\boldsymbol{k})$ é a transformada de Fourier da função de onda no espectro de vetores de onda.

$$\left\langle\boldsymbol{k}\left|\frac{\left(\hbar\vec{\mathbb{k}}\right)^2}{2m} + \mathbb{V}(\vec{\mathbb{r}})\right|\psi\right\rangle = E\tilde{\psi}(\boldsymbol{k})$$

Quebrando em duas expressões e usando o fato de que $\langle\boldsymbol{k}|\vec{\mathbb{k}}^2 = \langle\boldsymbol{k}|\boldsymbol{k}^2$ (em analogia ao que foi visto acima), temos:

$$\frac{(\hbar\boldsymbol{k})^2}{2m}\tilde{\psi}(\boldsymbol{k}) + \langle\boldsymbol{k}|\mathbb{V}(\vec{\mathbb{r}})|\psi\rangle = E\tilde{\psi}(\boldsymbol{k})$$

Nós não vimos anteriormente como aplicar $\vec{\mathbb{r}}$ sobre a base dos momentos $|\boldsymbol{p}\rangle$, o que implica que não sabemos trabalhar com $\mathbb{V}(\vec{\mathbb{r}})|\boldsymbol{k}\rangle$. Vamos utilizar a relação de completeza nas posições para nos ajudar nesse aspecto:

$$\mathbb{I} = \int d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|$$

$$\langle\boldsymbol{k}|\mathbb{V}|\psi\rangle = \langle\boldsymbol{k}|\mathbb{I}\mathbb{V}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}\ \langle\boldsymbol{k}|\boldsymbol{r}\rangle\langle\boldsymbol{r}|\mathbb{V}|\psi\rangle$$

Agora, temos duas coisas que conhecemos bem:

$$\langle\boldsymbol{k}|\boldsymbol{r}\rangle = (2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}$$

E

$$\langle\boldsymbol{r}|\mathbb{V} = \langle\boldsymbol{r}|V(\boldsymbol{r})$$

Logo, ficamos com:

$$\langle\boldsymbol{k}|\mathbb{V}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}\ (2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\ V(\boldsymbol{r})\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}\ (2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\ V(\boldsymbol{r})\ \psi(\boldsymbol{r})$$

Daí, podemos escrever então:

$$\frac{(\hbar\boldsymbol{k})^2}{2m}\tilde{\psi}(\boldsymbol{k}) + \int d\boldsymbol{r}\ (2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\ V(\boldsymbol{r})\ \psi(\boldsymbol{r}) = E\tilde{\psi}(\boldsymbol{k})$$

Claramente, o termo com $\psi(\boldsymbol{r})$ está gerando problemas na equação. Vamos eliminá-lo ao inserir **outra** relação de completeza, agora em momentos $\boldsymbol{k}'$, de forma que:

$$\mathbb{I} = \int d\boldsymbol{k}'|\boldsymbol{k}'\rangle\langle\boldsymbol{k}'|$$

Vamos trabalhar então com a integral problemática:

$$\int d\boldsymbol{r}\ (2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\ V(\boldsymbol{r})\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle = \int d\boldsymbol{r}\ (2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\ V(\boldsymbol{r})\ \langle\boldsymbol{r}|\mathbb{I}|\psi\rangle$$

A inserção de $\mathbb{I}$ justamente naquela posição irá resolver o problema:

$$\int d\boldsymbol{r}\ (2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\ V(\boldsymbol{r})\ \psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}\ (2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\ V(\boldsymbol{r})\int d\boldsymbol{k}'\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}'\rangle\langle\boldsymbol{k}'|\psi\rangle$$

Identificamos que $\langle\boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}'\rangle = (2\pi)^{-3/2}e^{i\boldsymbol{k}'.\boldsymbol{r}}$ e $\langle\boldsymbol{k}'|\psi\rangle = \tilde{\psi}(\boldsymbol{k}')$, ficando com:

$$\int d\boldsymbol{r}\ (2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\ V(\boldsymbol{r})\ \psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}\ (2\pi)^{-3}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\ V(\boldsymbol{r})\int d\boldsymbol{k}'e^{i\boldsymbol{k}'.\boldsymbol{r}}\tilde{\psi}(\boldsymbol{k}')$$

Organizando os termos no interior da integral,

$$\int d\boldsymbol{r}\,(2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\,V(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}\,(2\pi)^{-3}V(\boldsymbol{r})\int d\boldsymbol{k}'\,e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')}\tilde{\psi}(\boldsymbol{k}')$$

Trocando de lugar $\tilde{\psi}(\boldsymbol{k}')$ com $V(\boldsymbol{r})$ e $d\boldsymbol{r}$ por $d\boldsymbol{k}'$, identificamos:

$$\int d\boldsymbol{r}\,(2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\,V(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{k}'\tilde{\psi}(\boldsymbol{k}')\,(2\pi)^{-3}\underbrace{\int d\boldsymbol{r}\,e^{-i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')}V(\boldsymbol{r})}_{\substack{Transformada\\ de\\ Fourier\\ de\,V(\boldsymbol{r})}}$$

Daí, denotamos a transformada de Fourier de $V(\boldsymbol{r})$ no espectro de $(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$ como sendo $\tilde{V}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$, o que permite que escrevamos, enfim, que a integral contendo $\psi(\boldsymbol{r})$ é análoga a:

$$\int d\boldsymbol{r}\,(2\pi)^{-3/2}e^{-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}\,V(\boldsymbol{r})\,\psi(\boldsymbol{r}) = (2\pi)^{-3}\int d\boldsymbol{k}'\tilde{\psi}(\boldsymbol{k}')\,\tilde{V}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$$

E, portanto, escrevemos a **equação de Schrödinger independente do tempo na forma integral** como:

$$\boxed{\frac{(\hbar\boldsymbol{k})^2}{2m}\tilde{\psi}(\boldsymbol{k}) + (2\pi)^{-3}\int d\boldsymbol{k}'\tilde{\psi}(\boldsymbol{k}')\,\tilde{V}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') = E\tilde{\psi}(\boldsymbol{k})}$$

Essa nova notação é útil para casos em que o potencial $V(\boldsymbol{r})$ tenha transformada de Fourier como uma delta de Dirac, pois de $\tilde{V}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') = \delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')$, a integração se torna trivial e obtém-se de cara qual é $\tilde{\psi}(\boldsymbol{k})$ (bastando aplicar a transformada inversa de Fourier para obter a função de onda).

## c) Equação Independente do Tempo: Propriedade Temporal

Existe uma particularidade em decorrência de se trabalhar nos estados estacionários. Bem no início desse trabalho, já exclui as dependências temporais das funções de onda completas $\Psi(\boldsymbol{r},t)$ dizendo que estávamos em um regime estacionário. Vamos entender melhor agora o que isso significa.

Suponha um vetor de estado $|\Psi\rangle$ que possa ter dependência temporal. A dependência temporal deve estar expressa em uma função $f(t)$, de tal forma que:

$$|\Psi\rangle = f(t)|\psi\rangle$$

Onde $|\psi\rangle$ é um estado independente do tempo, como os que trabalhamos até aqui e $|\Psi\rangle$ simboliza um estado **estacionário** (ele é estacionário justamente pelo fato de podermos separar as dependências temporal e espacial (ou de momento) como um produto de duas grandezas). A ação mais geral do operador hamiltoniano não é multiplicar o objeto em que se aplica pela sua energia, mas sim **diferenciá-lo no tempo**, a menos de algumas constantes. Ou seja,

$$\boxed{\mathbb{H}|\Psi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle}$$

Dessa forma, vamos aplicar $\mathbb{H}$ sobre o vetor de estado estacionário como o descrito acima:

$$\mathbb{H}f(t)|\psi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}[f(t)|\psi\rangle]$$

Como $|\psi\rangle$ não depende do tempo, vamos denotar $\frac{\partial f}{\partial t} = f'(t)$ e escrever:

$$\mathbb{H}f(t)|\psi\rangle = i\hbar f'(t)|\psi\rangle$$

Separando tudo que depende do tempo do lado direito e tudo que depende de $|\psi\rangle$ do lado esquerdo, ficamos com:

$$\frac{\mathbb{H}|\psi\rangle}{|\psi\rangle} = \frac{i\hbar f'(t)}{f(t)}$$

Note que esse procedimento **só é possível** porque $|\Psi\rangle$ é estacionário, ou seja, pode ser escrito como o produto $f(t)|\psi\rangle$. Como um lado da equação independe do tempo e o outro depende, para que eles sejam iguais, eles devem ser iguais a uma constante, que daremos o nome de **energia do estado estacionário**, $E$. Dessa forma, o lado esquerdo fica:

$$\mathbb{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

E aqui se demonstra **porque** a hamiltoniana de um estado estacionário multiplica esse estado por sua energia (que foi algo postulado anteriormente). O lado direito é:

$$\frac{i\hbar}{f}\frac{df}{dt} = E$$

Resolvendo essa equação diferencial,

$$\int\frac{df}{f} = \int\frac{E}{i\hbar}dt$$

Usando limites de integração convenientes,

$$f(t) = e^{\frac{iEt}{\hbar}}$$

Ou seja, em estados estacionários, a dependência temporal é uma combinação complexa de senos e cossenos dependentes da energia do estado. Essa energia muda de acordo com o problema e deve ser calculada usando a equação de autovalores e autovetores de $\mathbb{H}$, $\mathbb{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$.

### d) Equações dependentes do tempo

As equações de Schrödinger mudam apenas o termo referente à energia quando passam a depender do tempo (vide a redefinição geral do operador $\mathbb{H}$). A dedução é exatamente a mesma, então não será feita aqui. Apenas por completeza, as expressões dessas equações nas formas diferencial e integral, respectivamente, estão escritas a seguir.

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\nabla}^2 + V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r},t)}$$

$$\boxed{\frac{(\hbar\boldsymbol{k})^2}{2m}\tilde{\psi}(\boldsymbol{k},t) + (2\pi)^{-3}\int d\boldsymbol{k}'\tilde{\psi}(\boldsymbol{k}',t)\,\tilde{V}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\psi}(\boldsymbol{k},t)}$$

## 7. Apêndice I: Trabalhando com operadores

Existem algumas propriedades úteis no que diz respeito ao uso de operadores lineares. Para maiores detalhes, verifique a página 166, complemento $B_{II}$, do livro do Cohen. Vou listar algumas propriedades que são úteis (e que são motivos de exercício por parte do Alexandre).

**Definição**: Dada um operador $\mathbb{A}$, define-se o **traço** de $\mathbb{A}$, $Tr\ \mathbb{A}$, como sendo a soma de todos os elementos da diagonal principal da matriz que o representa. Ou seja, numa dada base $\{|u_i\rangle\}$, define-se:

$$Tr\ \mathbb{A} = \sum_i \langle u_i|\mathbb{A}|u_i\rangle$$

Em uma base contínua $\{|w_\alpha\rangle\}$,

$$Tr\ \mathbb{A} = \int d\boldsymbol{\alpha}\ \langle w_\alpha|\mathbb{A}|w_\alpha\rangle$$

**Propriedade:** O traço de um operador é **invariante** com relação à base em que se representa um operador $\mathbb{A}$.

*Demonstração (caso discreto):* Vamos supor que desejamos alterar a base em que $\mathbb{A}$ está representado, de $\{|u_i\rangle\}$ para $\{|t_j\rangle\}$. Para isso, vamos usar a relação de completeza discreta válida para a base $\{|t_j\rangle\}$ dentro da definição do traço.

$$\mathbb{I} = \sum_j |t_j\rangle\langle t_j|$$

$$Tr\ \mathbb{A} = \sum_i \langle u_i|\mathbb{A}|u_i\rangle = \sum_i \langle u_i|\mathbb{I}\mathbb{A}|u_i\rangle = \sum_i \left\langle u_i\left|\left[\sum_j |t_j\rangle\langle t_j|\right]\mathbb{A}\right|u_i\right\rangle$$

$$= \sum_i\sum_j \langle u_i|t_j\rangle\langle t_j|\mathbb{A}|u_i\rangle = \sum_i\sum_j \langle t_j|\mathbb{A}|u_i\rangle\langle u_i|t_j\rangle = \sum_j \left\langle t_j\left|\mathbb{A}\underbrace{\left[\sum_i |u_i\rangle\langle u_i|\right]}_{\mathbb{I}}\right|t_j\right\rangle$$

$$= \sum_j \langle t_j | \mathbb{A} | t_j \rangle$$

Exatamente como gostaria de se demonstrar. Para o caso contínuo, basta trabalhar com o análogo de integrais.

Agora, vamos trabalhar com as propriedades de um **comutador**. O comutador entre os operadores $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ é um operador definido como $[\mathbb{A}, \mathbb{B}] = \mathbb{A}\mathbb{B} - \mathbb{B}\mathbb{A}$.

**Propriedades**: A partir da definição, podem-se demonstrar as seguintes propriedades:

$$(i)[\mathbb{A}, \mathbb{B}] = -[\mathbb{B}, \mathbb{A}]$$
$$(ii)[\mathbb{A}, (\mathbb{B} + \mathbb{D})] = [\mathbb{A}, \mathbb{B}] + [\mathbb{A}, \mathbb{D}]$$
$$(iii)[\mathbb{A}, \mathbb{B}\mathbb{D}] = [\mathbb{A}, \mathbb{B}]\mathbb{D} + \mathbb{B}[\mathbb{A}, \mathbb{D}]$$
$$(iv)\big[\mathbb{A}, [\mathbb{B}, \mathbb{D}]\big] + \big[\mathbb{B}, [\mathbb{D}, \mathbb{A}]\big] + \big[\mathbb{D}, [\mathbb{A}, \mathbb{B}]\big] = 0$$
$$(v)[\mathbb{A}, \mathbb{B}]^\dagger = \big[\mathbb{B}^\dagger, \mathbb{A}^\dagger\big]$$

Essas propriedades serão úteis em exercícios. Por fim, irei tratar de **funções de operadores**. Dada uma função qualquer na variável $z$, $F(z)$ (sem especificar domínio). Assuma que $F$ possa ser expandida em série de potências,

$$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^n$$

Podemos fazer analogia a esse fato usando um operador $\mathbb{A}$ ao invés da variável $z$:

$$F(\mathbb{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n \mathbb{A}^n$$

(Claro que aqui não considero problemas a respeito da convergência da série, que envolveria autovalores de $\mathbb{A}$ e o raio de convergência de $F(z)$, suponho que essa série sempre converge para as funções bem comportadas que trabalhamos)

Por exemplo,

$$e^{\mathbb{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathbb{A}^n}{n!} = \mathbb{I} + \mathbb{A} + \frac{\mathbb{A}^2}{2!} + \cdots + \frac{\mathbb{A}^n}{n!} + \cdots$$

**Propriedade:** Se o operador $\mathbb{A}$ é hermitiano, então $F(\mathbb{A})$ também é hermitiano.

Uma observação é muito importante aqui: a ordem dos operadores importa em um caso como $e^{\mathbb{A}}e^{\mathbb{B}}$, onde $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ são operadores genéricos. Se $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ comutam, então a ordem não importa. Caso contrário, se ao menos eles comutarem com seu comutador, temos a fórmula de Glauber,

$$e^{\mathbb{A}}e^{\mathbb{B}} = e^{\mathbb{A}+\mathbb{B}}e^{\frac{1}{2}[\mathbb{A},\mathbb{B}]}$$

Essa relação pode ser demonstrada da seguinte forma: suponha uma função $F(t)$ definida por:

$$F(t) = e^{\mathbb{A}t}e^{\mathbb{B}t}$$

Vamos derivar essa expressão com relação à variável $t$ (nesse caso, basta supor $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ constantes na derivação e manter a ordem na regra do produto):

$$\frac{dF}{dt} = \mathbb{A}e^{\mathbb{A}t}e^{\mathbb{B}t} + e^{\mathbb{A}t}\mathbb{B}e^{\mathbb{B}t}$$

Colocando em evidência $F(t) = e^{\mathbb{A}t}e^{\mathbb{B}t}$, temos:

$$\frac{dF}{dt} = (\mathbb{A} + \mathbb{B})F(t)$$

No entanto, vamos modificar ligeiramente o termo $\mathbb{B}$ por $e^{\mathbb{A}t}\mathbb{B}e^{-\mathbb{A}t}$:

$$\frac{dF}{dt} = \left(\mathbb{A} + e^{\mathbb{A}t}\mathbb{B}e^{-\mathbb{A}t}\right)F(t)$$

E vamos descobrir quanto esse termo, de fato, vale. Vamos usar o fato de $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ comutarem com seu comutador. Vamos usar a seguinte propriedade de dois comutadores $\mathbb{X}$ e $\mathbb{Y}$ que não comutam entre si, mas comutam com seu comutador:

$$[\mathbb{X}, F(\mathbb{Y})] = [\mathbb{X}, \mathbb{Y}]F'(\mathbb{Y})$$

Atenção que no caso acima, a variável de derivação é $\mathbb{Y}$. Como estamos trabalhando com os operadores $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ que comutam com seu comutador,

$$[e^{\mathbb{A}t}, \mathbb{B}] = t[\mathbb{A}, \mathbb{B}]e^{\mathbb{A}t}$$

Além disso, $[e^{\mathbb{A}t}, \mathbb{B}] = e^{\mathbb{A}t}\mathbb{B} - \mathbb{B}e^{\mathbb{A}t}$, de forma que:

$$e^{\mathbb{A}t}\mathbb{B} - \mathbb{B}e^{\mathbb{A}t} = t[\mathbb{A}, \mathbb{B}]e^{\mathbb{A}t}$$

Assim, determinamos $e^{\mathbb{A}t}\mathbb{B}$:

$$e^{\mathbb{A}t}\mathbb{B} = \mathbb{B}e^{\mathbb{A}t} + t[\mathbb{A}, \mathbb{B}]e^{\mathbb{A}t}$$

Aplicando dos dois lados o operador $e^{-\mathbb{A}t}$, ficamos com (podemos trocar $e^{\mathbb{A}t}$ de lugar com $e^{-\mathbb{A}t}$ pois eles comutam):

$$e^{\mathbb{A}t}\mathbb{B}e^{-\mathbb{A}t} = \mathbb{B} + t[\mathbb{A}, \mathbb{B}]$$

Assim, temos:

$$\frac{dF}{dt} = (\mathbb{A} + \mathbb{B} + t[\mathbb{A}, \mathbb{B}])F(t)$$

Resolvendo essa equação diferencial em $t$, portanto, com os operadores atuando como constantes,

$$F(t) = F(0)e^{(\mathbb{A}+\mathbb{B})t+\frac{1}{2}[\mathbb{A},\mathbb{B}]t^2}$$

Com $t = 0$, $F(0) = \mathbb{I}$ e, portanto, podemos impor $t = 1$ e obter:

$$e^{\mathbb{A}}e^{\mathbb{B}} = e^{\mathbb{A}+\mathbb{B}}e^{\frac{1}{2}[\mathbb{A},\mathbb{B}]}$$

Como gostaríamos. Lembre-se de que essa relação só é valida caso $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ comutarem com seu comutador, ou seja, $\big[\mathbb{A},[\mathbb{A},\mathbb{B}]\big] = \big[\mathbb{B},[\mathbb{A},\mathbb{B}]\big] = 0$.

## 8. Apêndice II: Exercícios Resolvidos

Vamos tomar alguns exercícios da lista do professor Alexandre e outros do próprio Cohen e resolvê-los.

**1.** (Lista-3) Obtenha o operador $\rho$ tal que $\langle \boldsymbol{r}|\rho|\boldsymbol{r}\rangle = |\varphi(\boldsymbol{r})|^2$ e $\langle \boldsymbol{k}|\rho|\boldsymbol{k}\rangle = |\tilde{\varphi}(\boldsymbol{k})|^2$.

*Solução:* Desejamos um operador que atue de formas distintas sobre a base das posições e momentos. Relembremos:

$$\varphi(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r}|\varphi\rangle$$

Logo,

$$|\varphi(\boldsymbol{r})|^2 = \langle \boldsymbol{r}|\varphi\rangle\langle\varphi|\boldsymbol{r}\rangle$$

Assim, desejamos:

$$\langle \boldsymbol{r}|\rho|\boldsymbol{r}\rangle = \langle \boldsymbol{r}|\varphi\rangle\langle\varphi|\boldsymbol{r}\rangle$$

Isso pode significar o seguinte: se $\rho$ é um operador hermitiano, então cada aplicação dele sobre a base das posições retorna o quadrado da função de onda. Isto é,

$$\rho|\boldsymbol{r}\rangle = |\varphi(\boldsymbol{r})|^2|\boldsymbol{r}\rangle$$

Daí, teríamos a igualdade validada. No caso da base de momentos, $\rho$ deve ter como autovalores o quadrado da transformada de Fourier:

$$\rho|\boldsymbol{k}\rangle = |\tilde{\varphi}(\boldsymbol{k})|^2|\boldsymbol{k}\rangle$$

Portanto, basta dizer que $\rho$ tem dois autovalores, $|\varphi(\boldsymbol{r})|^2$ e $|\tilde{\varphi}(\boldsymbol{k})|^2$, associados respectivamente aos autovetores $|\boldsymbol{r}\rangle$ e $|\boldsymbol{k}\rangle$.

**2.** (Lista-6) Se $\mathbb{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$, quanto vale $e^{\mathbb{H}}|\varphi\rangle$?

*Solução:* Partimos do princípio de expansão de um operador em termos de séries de potência:

$$F(\mathbb{H}) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{f_n\mathbb{H}^n}{n!}$$

Isso implica que os autovalores irão se transformar da mesma forma que o operador,

$$f(\mathbb{H})|\varphi\rangle = f(E)|\varphi\rangle$$

No caso da exponencial, temos:

$$\boxed{e^{\mathbb{H}}|\varphi\rangle = e^{E}|\varphi\rangle}$$

**3.** (Lista-7) Considere $\rho = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ e mostre que

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho = [\mathbb{H}, \rho(t)]$$

*Solução:* Vamos determinar, inicialmente, o comutador entre a hamiltoniana e $\rho$ ao aplica-lo sobre um vetor de estado qualquer, $|\varphi\rangle$:

$$[\mathbb{H}, \rho]|\varphi\rangle = \mathbb{H}\rho|\varphi\rangle - \rho\mathbb{H}|\varphi\rangle$$

$$\begin{aligned} &= \mathbb{H}|\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle - |\psi\rangle\langle\psi|\mathbb{H}|\varphi\rangle \\ &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle - |\psi\rangle\left\langle\psi\left|-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right|\varphi\right\rangle \\ &= i\hbar\left[\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\langle\psi| + |\psi\rangle\langle\psi|\frac{\partial}{\partial t}\right]|\varphi\rangle \end{aligned}$$

Observe que isso só foi possível por conta de:

$$\mathbb{H}|\psi\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle$$

Logo,

$$\langle\psi|\mathbb{H} = \langle\psi|\left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right]$$

Então, conclui-se que:

$$\boxed{[\mathbb{H}, \rho] = i\hbar\left[\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\langle\psi| + |\psi\rangle\langle\psi|\frac{\partial}{\partial t}\right]}$$

Vamos agora exibir $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho$:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\langle\psi|$$

Usando a regra do produto,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho = i\hbar\left[\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle\langle\psi| + |\psi\rangle\langle\psi|\frac{\partial}{\partial t}\right]$$

Que é idêntico a $[\mathbb{H}, \rho]$. Logo, está demonstrado.

**4**. (Cohen-1) $|\varphi_n\rangle$ são os autovetores de um operador hermitiano $\mathbb{H}$ ($\mathbb{H}$ é, por exemplo, o hamiltoniano de um sistema físico arbitrário). Assuma que os autoestados $|\varphi_n\rangle$ formam uma base discreta ortonormal. O operador $\mathbb{U}(m, n)$ é definido por:

$$\mathbb{U}(m, n) = |\varphi_m\rangle\langle\varphi_n|$$

**a)** Calcule o operador adjunto $\mathbb{U}^\dagger(m,n)$.

**b)** Calcule o comutador $[\mathbb{H}, \mathbb{U}(m,n)]$.

**c**) Prove a relação:

$$\mathbb{U}(m,n)\mathbb{U}^\dagger(p,q) = \delta_{nq}\mathbb{U}(m,p)$$

**d)** Calcule o traço do operador $\mathbb{U}(m,n)$.

**e)** Seja um operador $\mathbb{A}$ com elementos de matriz na base $|\varphi_n\rangle$ dados por $\mathbb{A}_{mn} = \langle\varphi_m|\mathbb{A}|\varphi_n\rangle$. Prove a relação:

$$\mathbb{A} = \sum_m \sum_n \mathbb{A}_{mn}\mathbb{U}(m,n)$$

**f)** Mostre que $\mathbb{A}_{pq} = Tr\{\mathbb{A}\mathbb{U}^\dagger(p,q)\}$.

*Solução:*

*a)* Apliquemos $\mathbb{U}(m,n)$ sobre um de seus vetores de base, por exemplo, $|\varphi_i\rangle$:

$$\mathbb{U}|\varphi_i\rangle = |\varphi_m\rangle\langle\varphi_n|\varphi_i\rangle = \delta_{ni}|\varphi_m\rangle$$

Dessa forma, vemos que $\mathbb{U}$ projeta 1 ou 0 sobre no ket $|\varphi_m\rangle$, dependendo de qual foi o ket em que se aplicou. O operador $\mathbb{U}^\dagger$ deve ser tal que:

$$\langle\varphi_i|\mathbb{U}^\dagger = \langle\varphi_m|\delta_{in}$$

$$\langle\varphi_i|\mathbb{U}^\dagger = \langle\varphi_m|\langle\varphi_i|\varphi_n\rangle = \langle\varphi_i|\varphi_n\rangle\langle\varphi_m|$$

Logo,

$$\boxed{\mathbb{U}^\dagger(m,n) = |\varphi_n\rangle\langle\varphi_m|}$$

*b)* Buscamos agora a expressão do comutador $[\mathbb{H}, \mathbb{U}(m,n)]$. Apliquemos esse operador sobre um ket genérico $|\varphi_i\rangle$ da base ortonormal, levando em conta que $\mathbb{H}|\varphi_i\rangle = h_i|\varphi_i\rangle$, onde $h_i$ é o autovalor correspondente ao autovetor $|\varphi_i\rangle$:

$$[\mathbb{H}, \mathbb{U}(m,n)]|\varphi_i\rangle = \mathbb{H}\mathbb{U}|\varphi_i\rangle - \mathbb{U}\mathbb{H}|\varphi_i\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \mathbb{H}|\varphi_m\rangle\langle\varphi_n|\varphi_i\rangle - \mathbb{U}h_i|\varphi_i\rangle \\
&= h_m|\varphi_m\rangle\delta_{ni} - h_i|\varphi_m\rangle\langle\varphi_n|\varphi_i\rangle \\
&= h_m\delta_{ni}|\varphi_m\rangle - h_i\delta_{ni}|\varphi_m\rangle \\
&= \delta_{ni}[h_m - h_i]|\varphi_m\rangle
\end{aligned}$$

Se $i \neq n$, então $[\mathbb{H}, \mathbb{U}(m,n)] = 0$; se $i = n$, $[\mathbb{H}, \mathbb{U}(m,n)]|\varphi_n\rangle = [h_m - h_n]|\varphi_m\rangle$. Dessa forma, se o comutador for aplicado para qualquer integrante do espaço formado pela base ortonormal $\{|\varphi_i\rangle\}$, apenas a componente referente ao vetor $|\varphi_n\rangle$ restará.

*c)* Queremos provar que

$$\mathbb{U}(m,n)\mathbb{U}^\dagger(p,q) = \delta_{nq}\mathbb{U}(m,p)$$

É verdadeira. Façamos isso usando as definições de $\mathbb{U}(m,n)$ e $\mathbb{U}^\dagger(p,q)$:

$$\mathbb{U}(m,n) = |\varphi_m\rangle\langle\varphi_n|$$
$$\mathbb{U}^\dagger(p,q) = |\varphi_q\rangle\langle\varphi_p|$$

Logo,

$$|\varphi_m\rangle \underbrace{\langle\varphi_n|\varphi_q\rangle}_{\delta_{nq}} \langle\varphi_p| = \delta_{nq}|\varphi_m\rangle\langle\varphi_p| = \delta_{nq}\mathbb{U}(m,p)$$

*d)* O traço do operador vale:

$$Tr\ \mathbb{U}(m,n) = \sum_i \langle\varphi_i|\mathbb{U}|\varphi_i\rangle$$
$$= \sum_i \langle\varphi_i|\varphi_m\rangle\langle\varphi_n|\varphi_i\rangle = \sum_i \delta_{im}\delta_{ni} = \delta_{nm} = \delta_{mn}$$

*e)* É de nosso interesse provar que

$$\mathbb{A} = \sum_m \sum_n \mathbb{A}_{mn}\mathbb{U}(m,n)$$

É uma relação verdadeira. Vamos usar a completeza do sistema ortonormal em nosso favor: lembre-se que

$$\mathbb{I} = \sum_q |\varphi_q\rangle\langle\varphi_q|$$

Dessa forma, podemos escrever, para $q = m$:

$$\mathbb{A} = \mathbb{I}\mathbb{A} = \sum_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\mathbb{A}$$

Nada nos impede de aplicar novamente a relação de completeza, com $q = n$:

$$\mathbb{A} = \sum_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\mathbb{A}\mathbb{I} = \sum_m |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\mathbb{A}\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|$$
$$= \sum_m \sum_n |\varphi_m\rangle \underbrace{\langle\varphi_m|\mathbb{A}|\varphi_n\rangle}_{=\mathbb{A}_{mn}} \langle\varphi_n| = \sum_m \sum_n \mathbb{A}_{mn} \underbrace{|\varphi_m\rangle\langle\varphi_n|}_{\mathbb{U}(m,n)}$$

$$\boxed{\therefore\ \mathbb{A} = \sum_m \sum_n \mathbb{A}_{mn}\mathbb{U}(m,n)}$$

*f)* Queremos agora mostrar que $\mathbb{A}_{pq} = Tr\{\mathbb{A}\mathbb{U}^\dagger(p,q)\}$. Vamos expressar $\mathbb{A}$ como no item *e* e calcular o operador $\mathbb{A}\mathbb{U}^\dagger(p,q)$:

$$\mathbb{A}\mathbb{U}^\dagger(p,q) = \left[\sum_m \sum_n \mathbb{A}_{mn}\mathbb{U}(m,n)\right]\mathbb{U}^\dagger(p,q)$$
$$= \left[\sum_m \sum_n \mathbb{A}_{mn}|\varphi_m\rangle\langle\varphi_n|\right]|\varphi_q\rangle\langle\varphi_p|$$

$$= \sum_m \sum_n \mathbb{A}_{mn} |\varphi_m\rangle \underbrace{\langle \varphi_n | \varphi_q \rangle}_{\delta_{nq}} \langle \varphi_p|$$

$$= \sum_m \mathbb{A}_{mq} |\varphi_m\rangle\langle \varphi_p| = \sum_m \mathbb{A}_{mq} \mathbb{U}(m,p)$$

Então, calculemos o traço desse operador:

$$Tr\{\mathbb{A}\mathbb{U}^\dagger(p,q)\} = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| \sum_m \mathbb{A}_{mq} |\varphi_m\rangle\langle\varphi_p| \right| \varphi_i \right\rangle$$

$$= \sum_i \sum_m \langle \varphi_i | \mathbb{A}_{mq} | \varphi_m \rangle \underbrace{\langle \varphi_p | \varphi_i \rangle}_{\delta_{pi}} = \sum_m \mathbb{A}_{mp} \underbrace{\langle \varphi_p | \varphi_m \rangle}_{\delta_{pm}} = \mathbb{A}_{pq}$$

Como gostaria de se demonstrar.

## 9. Considerações Finais

Espero que o trabalho que foi exibido aqui tenha sido algo que ajudou o leitor a compreender, mesmo que ainda pouco, o embasamento matemático e algumas pequenas aplicações da mecânica quântica. Vale lembrar que todo o formalismo matemático preciso pode ser encontrado no livro de MQ do Cohen, base pra todo esse estudo.