5. Estrutura matemática da Mecânica Quântica

Até este ponto, discutimos, em linhas gerais, como expressar e resolver problemas físicos na mecânica quântica, em termos da Equação de Schrödinger (EqS). Discutimos, de uma maneira ampla, as estratégias para resolver a EqS no caso geral e, em particular, discutimos a resolução da equação independente do tempo, resolvendo alguns exemplos emblemáticos de potencias unidimensionais simples. Visto sob essa perspectiva, pode-se ter a impressão que mecânica quântica se resume à solução da EqS, usando métodos matemáticos mais ou menos familiares (solução de equações diferenciais parciais). Embora essa seja uma estratégia válida e efetiva em alguns casos, ela é bastante limitada e seria um grande equívoco pensar que as estratégias da mecânica quântica se limitam simplesmente a soluções da Eq. de Schrödinger.

O roteiro seguido até aqui teve uma motivação didática e, deliberadamente, procurou enfatizar os aspectos físicos do problema. Apresentando apenas a matemática necessária para formular e resolver o problema. Por essa razão, não temos sido muito rigorosos com o formalismo. Trocando rigor matemático por intuição física, sempre que possível, para não obscurecer desnecessariamente a "Física" do problema. Essa estratégia é bastante razoável para uma introdução ao assunto. Apesar disso, o domínio do formalismo matemático também é importante e necessário para ser bem sucedido na resolução de problemas gerais da MQ, ou mesmo para entender muitos temas de pesquisa contemporânea. A situação ideal é aquela onde consegue-se combinar ambas habilidades, que é um dos objetivos secundários deste curso.

Neste capitulo, portanto, seguiremos uma estratégia diferente e complementar àquela seguida até agora. O foco agora será ampliar a linguagem e abstração do problema, apresentando de modo mais formal a estrutura matemática da mecânica quântica moderna. A prioridade ainda permanecerá com a Física e não a Matemática. Portanto, não se almeja mero rigor matemático, mas, sim, introduzir novos conceitos e representações que serão muito úteis para expandir os horizontes dentro da teoria e, como iremos explorar nos próximos capítulos, serão fundamentais para entender a linguagem contemporânea dessa importante disciplina científica.

5.1 Espaço de estados

Resumindo o que vimos até aqui, podemos, ainda de uma maneira informal, dizer que as soluções estacionárias $\psi_n(x)$ da EqS são funções de ondas que representam os possíveis estados do sistema, com energia E_n. Outra forma de dizer isso, motivada pela forma da equação $H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$, é dizer que $\{\psi_n(x)\}$ é o conjunto de autofunções do operador H, representando os autoestados do sistema com autovalores E_n. Vimos nos exemplos discutidos, como no caso da caixa infinita, que $\psi_n(x)$ possui uma série de propriedades interessantes e úteis. Entre elas:

Dentro do que vimos até aqui, podemos, ainda de uma maneira informal, dizer que as soluções estacionárias $\psi_n(x)$ da EqS são funções de ondas que representam os possíveis estados do sistema, com energia E_n. Outra forma de dizer isso, observando a forma da equação $H\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$, é dizer que $\{\psi_n(x)\}$ é o conjunto de autofunções do operador H, representando os autoestados do sistema com autovalores E_n. Vimos nos exemplos discutidos, como no caso da caixa infinita, que $\psi_n(x)$ possui uma série de propriedades interessantes e úteis. Entre elas:

> $\int \psi_n^*(x)\psi_m(x)dx = \delta_{nm}$
>
> $\Psi(x) = \sum_n c_n\psi_n(x)$
>
> $c_n = \int \psi_n^*(x)\Psi(x)dx$; onde $\sum_n |c_n|^2 = 1$
>
> $< A_\Psi >= \int \Psi^*(x) A \Psi(x) dx$

De fato, pode-se extender e generalizar essas ideias para expressar esses objetos em termos mais abstratos e gerais, através do conceito de espaço vetorial linear. Como os estados $\psi_n(x)$ e os operadores (que nesse contexto serão transformações lineares) nesses estados devem satisfazer um certas propriedades para representar um sistema físico, esses espaços vetoriais devem ter conjunto de estruturas e propriedades especiais que veremos logo mais. Por simplicidade, iremos nos referir a esses espaços como *espaços de Hilbert*.

Para deixar esse ponto mais claro, vamos relembrar/introduzir algumas definições e conceitos, para formalizar e definir melhor essa ideia.

5.2 Espaço vetorial linear

Partido da definição mais geral e abstrata:

Definição 1

> Grupo comutativo sob adição, V, com multiplicação por escalar definida sobre um campo complexo F, satisfazendo propriedades associativa e distributiva. Os elementos do espaço V são chamados de *vetores* e os elementos do campo F são *escalares*.

As propriedades associativa e distributiva da multiplicação por escalar implica:

Se $\mathrm{V} = \{\vec{u}, \vec{v}, \vec{w}, \ldots\}$ e $\mathrm{F} = \{\lambda, \mu, \kappa, \ldots\}$, temos que: $\lambda(\mu\vec{v}) = (\lambda\mu)\vec{v}$, $\lambda(\vec{v} + \vec{u}) = \lambda\vec{v} + \lambda\vec{u}$ e $(\lambda + \mu)\vec{u} = \lambda\vec{u} + \mu\vec{u}$.

Vale lembrar algumas outras definições (*Grupo* e *Campo*), da Algebra:

> **Grupo:** Conjunto de elementos, que inclui inversos e identidade, com uma operação ($*$) fechada que satisfaz associatividade. Grupos não precisam ser comutativos, mas quando apresentam essa propriedade são chamados de grupos comutativos ou Abelianos.
>
> > 1. *Fechado*: $\forall x, y \in G \to x * y \in G$
> > 2. *Associativo*: $\forall x, y, z \in G \to (x * y) * z = x * (y * z)$
> > 3. *Identidade*: $\exists e \in G \to e * x = x * e = x; \;\; \forall x \in G$
> > 4. *Inverso*: $\forall x \in G, \exists x^{-1} \to (x^{-1}) * x = x * (x^{-1}) = e$
>
> **Campo:** De maneira simples, são conjuntos de elementos onde são definidas as quatro operações aritméticas ($+$, $-$, $\times$, $\div$) de forma comutativa. Como as

> operações ($-$, $\div$) são, na verdade, operações inversas de ($+$, $\times$), são definidos em termos dessas duas operações.
>
> > Formalmente, campos são conjuntos de elementos com operações de adição e multiplicação ($+$, $\times$) definida; sendo comutativo para ($+$) e comutativo para ($\times$) omitindo o elemento nulo (zero). Satisfaz ainda a propriedade distributiva $a \times (b + c) = a \times b + a \times c$.
>
> Campos são, portanto, dois grupos comutativos com duas operações ($+$, $\times$). Exemplos importantes são os campos dos números reais, complexos e racionais.

Alternativamente, uma definição um pouco mais familiar de **espaço vetorial** é:

Definição 2:

> Conjunto $\mathrm{V} \neq \varnothing$ (não vazio) de elementos, chamados vetores, que é fechado sob adição e multiplicação por um escalar de um campo complexo F.

Ou seja, se $\mathrm{V} = \{\vec{u}, \vec{v}, \vec{w}, \ldots\}$ e $\mathrm{F} = \{\lambda, \mu, \kappa, \ldots\}$, temos que: $\forall\, \vec{u}, \vec{w} \in \mathrm{V}$ e $\forall\, \lambda, \mu \in \mathrm{F} \rightarrow \lambda\vec{u} + \mu\vec{w} \in \mathrm{V}$

Se o campo F é complexo (real) o espaço é dito ser um espaço vetorial linear complexo (real).

Dimensão do espaço

Um conjunto de vetores $\{\phi_n\}$ é dito linearmente independente (LI) se não há nenhuma combinação linear não-trivial que leve ao vetor nulo, isto é: $\sum_n c_n \phi_n = 0 \rightarrow c_n = 0\, \forall\, n$. A dimensão d do espaço vetorial é dada pelo número máximo de vetores LI desse espaço. Qualquer vetor do espaço pode ser escrito como uma combinação linear dos vetores da base desse espaço, formado por vetores LI do espaço. Como veremos adiante, os espaços de Hilbert da MQ podem ser infinitos.

5.3 Espaços de Hilbert: espaços vetoriais da MQ

Na mecânica quântica são usados espaços vetoriais com algumas propriedades e estruturas adicionais, para garantir certas propriedades físicas desejáveis da teoria. É comum, principalmente entre os físicos, chamar esses estados de estados de Hilbert. Os espaços de Hilbert podem ser finitos (com dimensão d) ou infinitos, por exemplo, quando os vetores são funções contínuas.

Embora essa terminologia não seja muito precisa, dado que os espaços vetoriais usados na MQ são apenas um tipo particular de espaço de Hilbert (neste contexto: os espaços cujos vetores são funções *quadrado-integráveis*, também chamados de espaços de Lebesgue do tipo L_2), nós usaremos essa "convenção", para simplificar a linguagem.

Produto interno

Uma das estruturas adicionais dos espaços de Hilbert é o produto interno que leva dois vetores do espaço num número complexo, segundo a definição:

$$\forall\, \phi, \psi \in \mathrm{H} \rightarrow (\phi, \psi) = \int \phi^*(x)\psi(x)\, dx$$

No caso de um espaço discreto de dimensão d, o produto interno é definido como

$$(w, v) = \sum_{i=1}^{d} w_i^* v_i$$

Note que o produto interno resulta num escalar complexo, que não é um elemento do espaço de Hilbert. O produto interno tem as seguintes propriedades:

> $(\phi, \psi) = \lambda \in \mathrm{C}$ (número complexo)
>
> $(\phi, \psi) = (\psi, \phi)^*$
>
> $(\phi, c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\phi, \psi_1) + c_2(\phi, \psi_2)$
>
> $(c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \phi) = c_1^*(\psi_1, \phi) + c_2^*(\psi_2, \phi)$
>
> $(\phi, \phi) \geq 0$, sendo nulo apenas quando $\phi = 0$

Comprimentos e ângulos

O conceito de produto interno nos permite generalizar os conceitos de comprimento (norma) e medidas de ângulos entre vetores em espaços de dimensões e elementos arbitrários. Embora os vetores agora não sejam mais "setas" no espaço tridimensional Euclidiano, pode-se explorar a analogia com o conceito de produto escalar (o produto interno) daquele espaço, para definir a norma do vetor, através do produto interno de um vetor por ele mesmo:

$$(\phi, \phi) = \int \phi^*(x)\phi(x)\, dx = |\phi|^2$$

$$(v, v) = \sum_{i=1}^{d} v_i^* v_i = |v|^2$$

$$||\phi|| = \sqrt{|\phi|^2}$$

$$||v|| = \sqrt{|v|^2}$$

Observe que a norma é sempre um número real, tal que $||\phi|| \geq 0$ e $||v|| \geq 0$, conforme nos assegura a desigualdade de Schwartz:

$$|(\psi, \phi)|^2 \leq (\psi, \psi)(\phi, \phi).$$

Também é satisfeito o teorema de desigualdade triangular:

$$||(\psi + \phi)|| \leq ||\psi|| + ||\phi||.$$

Para ambos os casos, a desigualdade só é válida quando um dos vetores é múltiplo do outro.

Dois vetores são tido ortogonais quando seu produto interno é nulo. Da mesma forma, um conjunto de vetores $\{\phi_n\}$ é dito *ortonormal* quando o produto interno entre pares de seus elementos obedece a relação $(\phi_n, \phi_m) = \delta_{nm}$.

Expansão de vetores

No caso em que H é finito, com dimensão d, dado um vetor arbitrário ψ e uma base $\{\phi_n\}$ de vetores linearmente independentes, podemos expressar o vetor $\psi = \sum_n c_n \phi_n$, onde $c_n = (\phi_n, \psi)$ e $(\phi_n, \phi_m) = \delta_{nm}$. Podemos pensar nos coeficientes

c_n como sendo as componentes do vetor no espaço de Hilbert, análogos às componentes de um vetor no espaço Euclidiano. Porém, é importante lembrar que essas componentes são expressas por números complexos. As componente do vetor de estado têm toda a informação relativa ao estado, determinando completamente o vetor (estado) do sistema.

Também de modo análogo, podemos expressar as soma de dois vetores em termos dessas componentes

$$\Psi_a + \Psi_b = \sum_n (a_i + b_n)\psi_n.$$

$$\lambda\Psi_a = \sum_n \lambda a_i \psi_n.$$

Pare, Pense & Contemple!

Antes de prosseguir, pare e reflita por um momento no significado e amplitude esses resultados. Lembre-se que o espaço H pode ter dimensões infinitas, tanto no número de elemento (vetores), como nas dimensões (número de componentes) desses vetores. Esses resultados, nada óbvios, são extremamente poderosos e úteis, justificando plenamente o tempo investido em generalizar e abstrair a descrição dos nossos problemas usando esse formalismo.

5.4 Notação de Dirac

Introduzimos agora a notação de Dirac, bastante popular na mecânica quântica, onde o vetor de estado é chamado de "*ket*" e representado pelo símbolo $|\psi\rangle$. O vetor correspondente do *espaço dual* é chamado de "*bra*" é representado por $\langle\psi|$, de tal forma que o produto interno pode ser representado por $(\psi, \psi) = \langle\psi|\psi\rangle$.

Note que $\langle\psi| = |\psi\rangle^*$, corresponde ao complexo conjugado transposto do vetor de estado $|\psi\rangle$. Isso fica claro, quando observamos a representação matricial desse vetores. Considere, por exemplo, que o vetor de estado tenha n componentes $(c_1, c_2, \ldots, c_n)$. Neste caso, o "*ket*" $|\psi\rangle$ é escrito como um vetor coluna, enquanto o seu vetor dual "*bra*" é um vetor linha, conforme indicado abaixo:

$$|\psi\rangle = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{bmatrix} \Rightarrow \langle\psi| = \begin{bmatrix} c_1^* & c_2^* & \dots & c_n^* \end{bmatrix}.$$

Nesta representação, todas as propriedades anteriores são equivalentes a operações sobre matrizes (ou vetores linha/coluna), como, por exemplo, soma (subtração), multiplicação por escalares e combinações lineares dessas operações. O produto interno (*"bracket"*), como é fácil perceber, corresponde a uma multiplicação de matrizes, resultando num escalar:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \begin{bmatrix} b_1^* & b_2^* & \dots & b_n^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_n \end{bmatrix} = b_1^* c_1 \quad b_2^* c_2 \quad \dots \quad b_n^* c_n = \sum_{k=1}^{n} b_k^* c_k.$$

Propriedades do produto interno

Reescrevemos aqui as propriedade dos produto interno, na notação de Dirac. Para os vetores $|\psi\rangle$ e $|\phi\rangle$, pertencentes ao espaço H, e os escalares α e β do campo complexo F, as seguintes propriedades são satisfeitas:

$$\begin{aligned}
&1. \quad \langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^* \\
&2. \quad \langle\psi|(\alpha|\phi\rangle + \beta|\eta\rangle) = \alpha\langle\psi|\phi\rangle + \beta\langle\psi|\eta\rangle \\
&3. \quad (\alpha\langle\phi| + \beta\langle\eta|)|\psi\rangle = \alpha^*\langle\phi|\psi\rangle + \beta^*\langle\eta|\psi\rangle \\
&4. \quad \langle\psi|\psi\rangle \geq 0 \text{ sendo igual só se } |\psi\rangle = 0
\end{aligned}$$

Se $\langle\psi|\Phi\rangle = 0$, os vetores são ortogonais. Os comprimentos (normas) dos vetores são expressos por:

Norma do vetor:

$$||\psi|| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}.$$

Vetor normalizado quando:

$$||\psi|| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} = 1.$$

Vetores ortonormais:

$$\langle u_j|u_k\rangle = \delta_{jk}$$

$$\delta_{jk} = \begin{cases} 1 & \text{se } j = k \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}$$

5.5 Vetores de base

O conjunto de vetore $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots, |\phi_n\rangle\}$ formam uma base do espaço se eles satisfazem os seguinte critérios:

> 1. É possível escrever qualquer vetor do espaço como uma combinação linear única dos vetores $\{\phi_i\}$.
> 2. O conjunto $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots, |\phi_n\rangle\}$ é linearmente indenpendente.
> 3. Satisfaz a relação de completeza.

Condição 1: Se o conjunto $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots, |\phi_n\rangle\}$ estende todo o espaço H, é possível escrever um vetor $|\Psi\rangle$ arbitrário como uma combinção linear dos vetores da base

$$|\Psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle + \cdots + c_n|\phi_n\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i|\phi_i\rangle$$

onde os coeficientes da expansão são números complexos dados por

$$c_i = \langle\phi_i|\Psi\rangle.$$

Condição 2: A conjunto $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots, |\phi_n\rangle\}$ é dito linearmente independente quando a equação

$$a_1|\phi_1\rangle + a_2|\phi_2\rangle + \cdots + a_n|\phi_n\rangle = 0$$

implica que todos os coeficientes são nulos, $c_1 = c_2 = \ldots = c_n = 0$. Em outras palavras, não há nenhuma combinação (não trivial) que produza o vetor nulo.

> **Dimensão do espaço** O número de vetores da base fornece a dimensão do espaço vetorial.

Condição 3: Um conjunto ortonormal $\{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \ldots, |\phi_n\rangle\}$ constitue uma base se e somente se satisfaz a **relação de completeza**

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

Procedimento de Gram-Schmidt

Se tivermos um conjunto de vetores $\{|u_i\rangle\}$ que não é ortonormal, é possível usar o procedimento de Gram-Schmidt para construir uma base ortonormal a partir desse conjunto inicial. Para simplificar o entendimento do processo, consideramos um exemplo com 3 vetores de base (num espaço de dimensão 3).

Começamos selecionando um dos vetores do conjunto $\{|u_i\rangle\}$ e definindo o vetor:

$$|w_1\rangle = |u_1\rangle$$

A partir disso, constrói-se sucessivamente os vetores seguintes da base subtraindo deles as componentes nas direções ortogonais àquelas já construídas. Neste caso, por exemplo, as direções $|w_2\rangle$ e $|w_3\rangle$ são construídas subtraindo as componente na direção de $|w_1\rangle$ e $|w_2\rangle$, conforme:

$$\begin{aligned} |w_2\rangle &= |u_2\rangle - \frac{\langle w_1|u_2\rangle}{\langle w_1|w_1\rangle}|w_1\rangle \\ |w_3\rangle &= |u_3\rangle - \frac{\langle w_1|u_3\rangle}{\langle w_1|w_1\rangle}|w_1\rangle - \frac{\langle w_2|u_3\rangle}{\langle w_2|w_2\rangle}|w_2\rangle \end{aligned}$$

Finalmente, para obter um conjunto ortonormal $\{|v_i\rangle\}$, nós podemos normalizar cada um dos vetores $|w_i\rangle$:

$$|v_1\rangle = \frac{|w_1\rangle}{||\langle w_1|w_1\rangle||}; \ |v_2\rangle = \frac{|w_2\rangle}{||\langle w_2|w_2\rangle}||; \ |v_3\rangle = \frac{|w_3\rangle}{||\langle w_3|w_3\rangle||}$$

De forma geral, para um conjunto finito de vetores $\{u_k\}$, de um espaço vetorial U de dimensão d, pode-se escrever os vetores ortonormais $\{v_k\}$ através da construindo:

$$|v_{k+1}\rangle \equiv \frac{|w_{k+1}\rangle - \sum_{i=1}^{k}\langle v_i|w_{k+1}\rangle |v_i\rangle}{\| |w_{k+1}\rangle - \sum_{i=1}^{k}\langle v_i|w_{k+1}\rangle |v_i\rangle \|}.$$

Algebra de Dirac

Vejamos como expressar vetores inteiramente em termos do *kets* da base e manipular *bras* e *kets* de forma algébrica.

Representando um *ket* como *bra*

Para obter o *bra* correspondente a um dado *ket*, $|\phi\rangle = \alpha|\psi\rangle$, basta tomar o complexo conjugado:

$$\langle\phi| = (\alpha|\psi\rangle)^* = \alpha\langle\psi|$$

podemos também escrever $|\alpha\psi\rangle = \alpha|\psi\rangle$. O mesmo pode ser feito para o *bra*, mas deve-se tomar um cuidado extra, neste caso:

$$\langle\alpha\psi| = \alpha^*\langle\psi|$$

Exercício sugerido

Suponha que $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle, |u_3\rangle\}$ seja uma base ortonormal. Nesta base temos:

$$|\psi\rangle = 2i|u_1\rangle - 3|u_2\rangle + i|u_3\rangle$$

$$|\phi\rangle = 3|u_1\rangle - 2|u_2\rangle + 4|u_3\rangle$$

- a) Ache $\langle\psi|$ e $\langle\phi|$.
- b) Calcule o produto interno $\langle\phi|\psi\rangle$ e mostre que igual seu conjugado.
- c) Sendo $a = 3 + 3i$, calcule $|a\psi\rangle$.
- d) Ache as expressões de $|\psi + \phi\rangle$ e $|\psi - \phi\rangle$
- e) Calcule $\langle a\psi|$ e compare com $a^*\langle\psi|$.
- f) Normalize o vetor $|\psi\rangle$.

Encontrando os coeficientes da expansão

Da mesma forma que fazemos os vetores do espaço Euclidiano, para encontrar as componentes de um vetor no espaço de Hilbert basta fazer o produto escalar (interno) do vetor com o correspondente verto da base. Em notação de Dirac, se o vetor é dado por

$$|\psi\rangle = c_1\left|u_1\right\rangle + c_2\left|u_2\right\rangle + \cdots + c_n\left|u_n\right\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i\left|u_i\right\rangle$$

os coeficientes são dados por

$$c_i = \left\langle u_i | \psi \right\rangle$$

que podem ser convenientemente escritos na forma

$$|\psi\rangle \to \begin{pmatrix} \left\langle u_1|\psi\right\rangle \\ \left\langle u_2|\psi\right\rangle \\ \vdots \\ \left\langle u_n|\psi\right\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

Note, porém, que um vetor pode ser escrito em termos de diversas bases diferentes (o vetor tem existência independentemente da base) e em cada uma delas os valores das componentes serão diferentes.

Exemplo

Considere o vetor abaixo, expresso em termos de uma base ortonormal:

$$|\psi\rangle = 2i\left|u_1\right\rangle - 3\left|u_2\right\rangle + i\left|u_3\right\rangle$$

Neste caso, o vetor coluna dos coeficientes representando $|\psi\rangle$ é dado por

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \left\langle u_1|\psi\right\rangle \\ \left\langle u_2|\psi\right\rangle \\ \left\langle u_3|\psi\right\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2i \\ -3 \\ i \end{pmatrix}.$$

Da mesma forma, o vetor dual ("*bra*") correspondente ao vetor $|\psi\rangle$ pode ser representado na forma de um vetor linha

$$\left\langle\psi\right| = \left(\left\langle\psi|u_1\right\rangle\left\langle\psi|u_2\right\rangle\left\langle\psi|u_3\right\rangle\right) = \left(\left\langle u_1|\psi\right\rangle^*\left\langle u_2|\psi\right\rangle^*\left\langle u_3|\psi\right\rangle^*\right)$$

e portanto

$$\langle\psi| = \left((2i)^*(-3)^*(i)^*\right) = (-2i - 3 - i).$$

5.6 Operadores lineares

Grandezas físicas observáveis, que podem ser medidas no laboratório, como posição e momento, são representados dentro da estrutura matemática da mecânica quântica por operadores lineares num espaço vetorial de Hilbert. Matematicamente, esses operadores são mapas que levam (transformam) um vetor em outro vetor. Isto é, são receitas ou regras de transformação de um dado vetor num novo vetor, geralmente diferente do primeiro. Frequentemente usa-se como símbolo uma letra maiúscula com "chapel" (sinal circunflexo) sobre a letra para indicar um operador. Assim, na notação de Dirac, escreve-se, por exemplo:

$$\hat{T}|\psi\rangle = |\phi\rangle.$$

Os operadores que mais nos interessam na MQ são os operadores lineares. Um operador $\hat{T}: \mathrm{H} \to \mathrm{H}$ é linear no espaço H se, dados escalares $\alpha, \beta \in \mathrm{C}$ e vetores $|u\rangle, |v\rangle \in \mathrm{H}$, ele satisfaz a relação:

$$\hat{T}(\alpha|u\rangle + \beta|v\rangle) = \alpha\,\hat{T}|u\rangle + \beta\,\hat{T}|v\rangle.$$

Além disso, os operadores lineares também satisfazem as seguintes relações:

$$(\hat{T} + \hat{S})|u\rangle = \hat{T}|u\rangle + \hat{S}|u\rangle$$

$$(\hat{T}\hat{S})|u\rangle = \hat{T}(\hat{S}|u\rangle)$$

Operadores atuam tanto nos vetores *kets* como nos vetores duais *bras*, seguindo a seguinte notação (atenção para a ordem!):

$$\hat{T}|u\rangle \quad \text{ou} \quad \langle u|\hat{T}$$

mas nunca $(|u\rangle\hat{T})$ ou $(\hat{T}\langle u|)$, que são formas incorretas (inválidas)!

Exemplos importantes

- **Operador Identidade:** o operador mais simples

$$\hat{\mathbf{1}}|u\rangle = |u\rangle$$

- **Produto externo (definição):** o produto externo entre *kets* e *bras* é dado por

$$|\psi\rangle\langle\phi| = \hat{P}$$

note que o produto externo resulta num operador e não num escalar! Essa construção será muito útil, como veremos adiante.

- **Operador projetor:** usando o produto externo, podemos calcular as projeções de um dado vetor numa certa direção $\left|u_i\right\rangle$, ou numa base $\{u_i\}$, fazendo

$$\begin{aligned} \hat{P}_{u_i} &= |u_i\rangle\langle u_i| &\rightarrow\quad \hat{P}_{u_i}|\chi\rangle &= |u_i\rangle(\langle u_i|\chi\rangle) = \beta|u_i\rangle \\ \hat{P}_u &= \textstyle\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| &\rightarrow\quad P_u|\chi\rangle &= \textstyle\sum_i c_i|u_i\rangle = |\chi\rangle \end{aligned}$$

- **Relação de completeza:** usando os resultados anteriores podemos observar que

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i\left|u_i\right\rangle = \sum_{i=1}^{n}\left|u_i\right\rangle\left\langle u_i|\psi\right\rangle = \left(\sum_{i=1}^{n}\left|u_i\right\rangle\left\langle u_i\right|\right)|\psi\rangle$$

$$\sum_{i=1}^{n}\left|u_i\right\rangle\left\langle u_i\right| = \hat{\mathbf{1}}$$

Representação de operadores

A operação matemática de transformar um vetor de um espaço vetorial linear num outro vetor, através da ação de um operador linear, pode ser representada de várias formas. Uma delas é a representação matricial, onde os operadores são representados por matrizes quadradas e os vetores por matrizes linhas e colunas. Neste caso, a transformação linear torna-se uma mera multiplicação dessas matrizes.

É importante lembrar que, da mesma forma que os vetores do espaço, os operadores têm existência e significado próprios no espaço vetorial e sua ação independe da representação ou da base escolhida. Por outro lado, sua representação matricial, em geral, depende da base escolhida. Devemos lembrar, porém, que a forma matricial é apenas uma das representações possíveis de um operador linear.

Representação matricial

A matriz de um operador numa dada base pode ser obtida a partir da ação do operador em cada vetor da base. Assim, se $\{u_i\}$ representa o conjunto de vetores da base, as componentes do operador $\hat{T}$ podem ser obtidas através da operação

$$T_{ij} = \left\langle u_i | \hat{T} | u_j \right\rangle.$$

Em um espaço vetorial de dimensão n, as componentes do operador podem ser arranjadas na forma de uma matriz quadrada $n \times n$, onde T_{ij} representa o elemento na linha i e coluna j, conforme:

$$\hat{T} \to \left(T_{ij}\right) = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & \dots & T_{1n} \\ T_{21} & T_{22} & \dots & T_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ T_{n1} & T_{n2} & \dots & T_{nn} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \left\langle u_1 | \hat{T} | u_1 \right\rangle & \left\langle u_1 | \hat{T} | u_2 \right\rangle & \dots & \left\langle u_1 | \hat{T} | u_n \right\rangle \\ \left\langle u_2 \hat{T} | u_1 \right\rangle & \left\langle u_2 | \hat{T} | u_2 \right\rangle & \dots & \left\langle u_2 | \hat{T} | u_n \right\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left\langle u_n | \hat{T} | u_1 \right\rangle & \left\langle u_n | \hat{T} | u_2 \right\rangle & \dots & \left\langle u_n | \hat{T} | u_n \right\rangle \end{pmatrix}$$

Exercício sugerido

Suponha uma base ortonormal $\left\{\left|u_1\right\rangle, \left|u_2\right\rangle, \left|u_3\right\rangle\right\}$, um operador $\hat{A}$ cuja a ação é dada por:

$$\hat{A}\left|u_1\right\rangle = 2\left|u_1\right\rangle;\ \hat{A}\left|u_2\right\rangle = 3\left|u_1\right\rangle - i\left|u_3\right\rangle;\ \hat{A}\left|u_3\right\rangle = -\left|u_2\right\rangle$$

Escreve a matriz que representa o operador nesta base.

Definição **: Traço de um operador**

O traço de um operador $\hat{T}$, denotado por $\mathrm{Tr}(\hat{T})$, é definido como sendo a soma dos elementos na diagonal principal da matriz que o representa

$$\mathrm{Tr}(\hat{T}) = T_{11} + T_{22} + \ldots + T_{nn} = \sum_{i=1}^{n} T_{ii}.$$

Alternativamente, o traço também pode ser escrito como:

$$\mathrm{Tr}(\hat{T}) = \left\langle u_1 | \hat{T} | u_2 \right\rangle + \left\langle u_2 | \hat{T} | u_2 \right\rangle + \ldots + \left\langle u_n | \hat{T} | u_n \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \left\langle u_i | \hat{T} | u_i \right\rangle$$

Exercício sugerido

O traço de um operador obedece uma relação cíclica, como indicado

$$\mathrm{Tr}(ABC) = \mathrm{Tr}(BCA) = \mathrm{Tr}(CAB)$$

Prove isso para o caso de dois operadores A e B, i.e. prove que $\mathrm{Tr}(AB) = \mathrm{Tr}(BA)$

Valores esperados

O valore esperado de um operador com relação a um estado Ψ é dado por

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

Exercício sugerido

Considere uma partícula no estado

$$|\Psi\rangle = 2i\left|u_1\right\rangle - \left|u_2\right\rangle + 4i\left|u_3\right\rangle$$

e um operador

$$\hat{A} = \left|u_1\right\rangle\left\langle u_1\right| - 2i\,|u_1\rangle\left\langle u_2\right| + |u_3\rangle\left\langle u_3\right|$$

Considerando que $\{|u_i\rangle\}$ é uma base ortonormal, calcule $\langle\hat{A}\rangle$ nesse estado.

Autovalores e autovetores

Quando um operador age sobre um dado vetor (estado) e o resultado é o mesmo vetor (estado) multiplicado por um escalar, o vetor é chamado de autovetor (autoestado) e o escalar de autovalor. Assim, por exemplo, no caso da energia total

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

No contexto da mecânica quântica, operadores de observáveis físicos têm como autovalores o conjunto de todas as possíveis medidas daquela grandeza física, num dado sistema quântico. Os autovetores de um operador são autoestados do sistema quântico e são muito importantes, pois esses autovetores formam uma base do espaço e permitem representar qualquer estado do sistema. A seguir temos uma breve revisão de como calcular autovalores e autovetores, a partir de conceitos e métodos de Algebra Linear.

Cálculo dos autovalores

Dado um operador linear $\hat{T}$, como já vimos, pode-se sempre representá-lo por uma matriz T. O conjunto de autovalores λ dessa matriz podem ser determinados através da *equação característica* (também chamada de *equação secular*), para o determinante abaixo:

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

onde $I = (\hat{\mathbf{1}})$ é a matriz identidade. A solução da equação característica fornece os autovalores λ, que são as raízes do *polinômio* (*característico*), indicado acima.

Exercício sugerido

Escreva o equação característica e ache os autovalores da matriz

$$A = \begin{pmatrix} 7i & -1 \\ 2 & -6i \end{pmatrix}$$

Cálculo dos autovetores

A partir dos autovalores pode-se determinar os autovetores da matriz T, que pode ser então escrita na forma diagonal. Para ilustrar melhor isso, usaremos um exemplo, a partir do problema proposto a seguir.

Exercício sugerido

Considere o operador $\hat{T} = \left|\phi_1\right\rangle\left\langle\phi_1\right| + 2\left|\phi_1\right\rangle\left\langle\phi_2\right| + \left|\phi_2\right\rangle\left\langle\phi_1\right|$, expresso numa base ortonormal. Ache a matriz T, que representa o operador nesta base, e determine os autovetores normalizados do operador, com seus autovalores. Considere que o espaço é bidimensional.

Antes de seguir, você deve resolver o problema proposto acima, em detalhe, pelo menos até onde puder, para ter certeza de que está entendo todos os passos necessários à resolução do problema. Ao fazer isso irá encontrar os valores que usaremos na resolução que exemplificada o cálculo de um dos autovetores, a seguir

Exemplo: resolução dos autovetores

Os autovalores do problema anterior são $\lambda_1 = 2$ e $\lambda_2 = -1$.

Substitui-se, então, esses valores, um de cada vez, na equação de autovalores $\hat{T}\left|u_i\right\rangle = \lambda_i\left|u_i\right\rangle$ para determinar os autovetores $\{\left|u_1\right\rangle, \left|u_2\right\rangle\}$, como é mostrado abaixo para $\left|u_2\right\rangle$.

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow a + 2b = -a, \text{ ou } b = -a.$$

portanto,

$$\left|u_2\right\rangle = \begin{pmatrix} a \\ -a \end{pmatrix}.$$

Normalizando o vetor temos:

$$\left\langle u_2 \middle| u_2 \right\rangle = 1 \rightarrow 2a^2 = 1 \Rightarrow a = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

portanto, finalmente, temos:

$$\left|u_2\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Verifique agora que

$$\left|u_1\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Conjugação Hermitiana

Até agora vimos que um operador age num *ket* para produzir um novo *ket*, de acordo com $\hat{T}|u\rangle = |v\rangle$. Vejamos agora, mais atentamente, sua ação dentro de um produto interno $\langle w|v\rangle = \left\langle w \middle| \hat{T} \middle| u \right\rangle$. Sabemos que isso resulta num escalar (número) complexo.

Podemos tomar complexo conjugado desse número, usando a relação $\langle w|v\rangle = \langle v|w\rangle^*$. Observe atentamente o que ocorre com o operador

$$\left\langle w \middle| \hat{T} \middle| v \right\rangle = \left\langle v \middle| \hat{T} \middle| w \right\rangle^* = \left\langle w \middle| \hat{T}^\dagger \middle| v \right\rangle$$

onde $\hat{T}^\dagger$ (pronuncia-se "T *dagger*") é chamado de conjugado Hermitiano, ou Hermitiano conjugado, ou ainda **adjunto** do operador $\hat{T}$.

> **Como formar o Adjunto de uma expressão geral?**
>
> 1. Substitua qualquer constante por seu complexo conjugado.
> 2. Substitua *kets* pelos *bras* associados, e vice-versa.
> 3. Substitua cada operador por seu Adjunto.
> 4. Inverta a ordem de todos os fatores na expressão.

O conjugado Hermitiano de uma matriz

Já sabemos como encontrar a matriz M de um operador $\hat{M}$ qualquer. Para encontrar a matriz do Adjunto desse, simbolizada por $M^\dagger$, basta seguir os seguintes passos:

> **Matriz Adjunta**
>
> 1. Calcule a matriz transposta M^T, trocando as linhas pelas colunas.
> 2. Tome o complexo conjugado de cada elemento de M^T.

De forma resumida:

$$M^\dagger = \left(M^T\right)^*.$$

Propriedade da operação de transposição

> 1. $(A + B)^T = A^T + B^T$.
> 2. $(A^T)^T = A$.
> 3. $(aA)^T = aA^T$.
> 4. $(AB)^T = B^T A^T$.

Operadores Hermitianos

Um operador é dito Hermitiano quando é auto-adjunto: $\hat{T}^\dagger = \hat{T}$. Isto é, quando o seu adjunto é ele próprio. Para um operador Hermitiano, temos que

$$\left\langle w \middle| \hat{T} \middle| v \right\rangle = \left\langle v \middle| \hat{T} \middle| w \right\rangle^*$$

Veremos que os operadores de observáveis físicos na mecânica quântica devem ser sempre operadores Hermitianos. Como esse operadores podem ser representado por matrizes, é interessante ver com determinar se uma matriz é Hermitiana.

Matriz Hermitiana

Uma matriz M é Hermitiana se satisfaz:

$$M = M^\dagger.$$

Como vimos, $M^\dagger$ corresponde ao complexo conjugado da matriz transposta. Portanto, para satisfazer essa condição, os elementos da diagonal principal da matriz devem ser todos números reais (não complexos). Como consequência, o traço do operador (matriz) será, necessariamente um número real.

Autovalores de um operador Hermitiano

Pode-se demonstrar que operadores Hermitianos têm autovalores reais (*verifique!*). Por conta dessa propriedade, requer-se que todos os observáveis físicos na mecânica quântica, sejam representados por operadores Hermitianos. Portanto, tanto o traço como os autovalores de um operador Hermitiano são números reais.

Autovetores de um operador Hermitiano

Outra propriedade importante dos operadores Hermitianos é que os autovetores correspondentes a autovalores diferentes são ortogonais. Também não é difícil demonstrar essa propriedade (*verifique!*), usando a propriedade anterior, que os autovalores são números reais. Como os autovetores são ortogonais, é possível construir uma base (ortonormal) que gere o espaço.

Propriedades de operadores Hermitianos

1. Autovalores reais
2. Autovetores ortogonais, para autovalores diferentes
3. Autovetores geram o espaço (podem formar uma base)

Operador anti-Hermitiano

Um operador $\hat{A}$ é dito anti-Hermitiano se:

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

Verifique que, neste caso, os elementos da diagonal principal da matriz do operador anti-Hermitiano(a) são todos números imaginários puros.

Operadores Normais

Um operador A é dito ser *normal* se ele comuta com seu adjunto:

$$AA^{\dagger} = A^{\dagger}A.$$

Claramente, um operador Hermitiano é também um operador normal. Operadores normais são importantes pois há um teorema que garante que eles podem ser escritos na forma de *decomposição espectral*, que estudaremos adiante e será muito útil. Voltaremos a falar deles ao discutir o processo de diagonalização de um operador.

Operadores Unitários

Um operador $\hat{U}$ (de matriz U) é unitário se:

$$UU^{\dagger} = U^{\dagger}U = \hat{\mathbf{1}}$$

Isso significa que

$$U^{\dagger} = U^{-1}$$

ou seja, que a matriz adjunta é igual a matriz inversa.

Outra importante característica das matrizes unitárias é que as linhas e colunas dessa matrizes formam um conjunto de vetores ortonormais. Pode-se perceber ainda que operadores unitários também são operadores normais e, portanto, podem tem uma decomposição spectral, como veremos depois.

Finalmente, outra característica importante desses operadores é que geometricamente eles preservam o produto interno entre vetores, com pode ser facilmente verificado

$$(U|v\rangle, U|w\rangle) = \langle v|U^\dagger U|w\rangle = \left\langle v \left| \hat{\mathbf{1}} \right| w \right\rangle = \langle v|w\rangle.$$

Comutadores e anticomutadores

Seja $\hat{A}$ e $\hat{B}$ dois operadores lineares do espaço. Em geral, temos que $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$. Assim, define-se o comutador $[\hat{A}, \hat{B}]$ como sendo

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

Se $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, dizemos que os operadores comutam. Dois operadores comutam se, e apenas se, eles compartilham uma mesma base de autovetores comuns.

Propriedades do comutador

> 1. $[A, B] = -[B, A]$
> 2. $[A + B, C] = [A, C] + [B, C]$
> 3. $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$
> 4. Se $\hat{X}$ e $\hat{P}$ representam os operadores posição e momento linear, então $[\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar$, enquanto $[\hat{X}, \hat{X}] = [\hat{P}, \hat{P}] = 0$.

Anticomutador

Define-se o anticomutador $\{\hat{A}, \hat{B}\}$ como sendo

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}.$$

Conjunto Completo de Observáveis que Comutam (CCOC)

Um conjunto de operadores $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \ldots$ forma um CCCO se todos os subpares desses operadores comutam entre si.

$$[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] = \cdots = 0$$

Isso implica que existe uma base comum de autovetores que é única para todos eles, exceto por um fator multiplicativo.

Para avançar para os tópicos das próximas aulas, use o menu de navegação ou clique aqui.

Última atualização: 17 de maio de 2020

5. Estrutura matemática da MQ (parte 2)

Nesta semana continuaremos a discutir a estrutura matemática da teoria quântica, complementando a discussão a respeito de transformações lineares e, em particular, mudanças de bases e o processo de diagonalização de um operador (matriz). Também iremos apresentar alguns casos importantes como os operadores projetores em subespaços e o produto tensorial que permite expandir espaços de Hilbert.

Para retornar aos tópicos das aulas anteriores, use o menu de navegação ou clique aqui.

5.7 Transformações lineares e mudanças de base

Na aula anterior nós discutimos como encontrar os autovetores de um operador. Surgiu, então, a questão se os autovetores do operador deveriam ser sempre ortogonais e poderiam formar uma base. Aqui, vamos iniciar esta discussão com a questão, geral, se os autovetores de um operador podem sempre formam uma base do espaço vetorial. Nos casos onde isso é possível, como construí-la?

Primeiro, vamos relembrar que condições um conjunto deve satisfazer para formar uma base. De maneira simples, para formar uma base do espaço (ou subespaço) um conjunto de autovetores devem satisfazer duas condições:

Condições para formar uma base

1. Ser ortonormais.
2. Satisfazer a relação de completeza.

Para ajudar a fixar esses conceitos, considere o seguinte exemplo.

Exemplo

Considere o operador dado pela matriz

$$Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Observe que seus autovalores são $\lambda_{1,2} = \pm 1$.

Tendo como autovetores:

$$|u_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |u_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

É fácil verificar que esse autovetores são ortonomais, portanto satisfazendo a primeira condição.

Agora, precisamos verificar se a segunda condição também é satisfeita. Ou seja, se o conjunto é completo. Para isso, fazemos:

$$\begin{aligned} |u_1\rangle\langle u_1| + |u_2\rangle\langle u_2| &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = 1. \end{aligned}$$

Portanto, verificamos que a relação de completeza também é satisfeita.

A conclusão final é que, neste caso, os autovetores formam uma base. De faot, é fácil verificar que qualquer vetor de dimensão dois pode ser escrito numa expansão em termos do conjunto $\{|u_1\rangle, |u_2\rangle\}$.

Seja, por exemplo, $|\psi\rangle$ um vertor arbitrário

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \alpha\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \beta\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \alpha|u_1\rangle + \beta|u_2\rangle.$$

Forma diagonal

O operador $\hat{Z}$ é um exemplo de operador na forma diagonal.

Representação diagonal

Um operador $\hat{A}$ está na forma diagonal quando escrito

$$\hat{A} = \sum_i \lambda_i \left|u_i\right\rangle \left\langle u_i\right|$$

onde os vetores $\left|u_i\right\rangle$ formam uma base ortonormal. Neste caso, a matriz A tem a forma

$$A = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix}$$

Um operador é dito *diagonalizável* quando pode ser escrito na forma diagonal. A representação diagonal também é chamada de *decomposição ortogonal*. Nem todos os operadores de um espaço vetorial tem forma diagonal.

Na última aula, vimos também um exemplo em que

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

tem autovetores que não são ortonormais

$$\left|u_1\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \left|u_2\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \quad \left\langle u_1 \middle| u_2\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}}.$$

Será que é possível reescrever o operador M numa forma diagonal? Aliás, qual seria o significado disso e quais propriedades tal operação deveria satisfazer, se existisse? Mais importante ainda, qual seria sua utilidade?

Mais adiante veremos quais são as condições necessárias para um operador ser diagonalizável. Veremos também como fazer para diagonalizá-lo. Antes, vamos introduzir mais dois conceitos importantes. Os conceitos de *mudança de base* e *transformações de similaridade*.

Mudança de base

Para efeito de comparação e analogia, podemos pensar na mudança de base como algo parecido à mudança de sistema de coordenadas, com o qual já estamos acostumados na Física.

Como sabemos, a representação de um vetor (ou operador), por exemplo, na forma matricial irá depender da base usada para representá-lo, pois em geral os valores das componentes serão diferentes, mas isso não altera o significado de cada um desses objetos.

Dado um vetor qualquer

$$|v\rangle = \sum_i b_i \, |b_i\rangle = \sum_i c_i \, |c_i\rangle \, ,$$

expresso nas bases $\{|b_i\rangle\}$ e $\{|c_i\rangle\}$, é sempre possível achar uma transformação de coordenadas que permita expressar as coordenadas c_i desse vetor a partir das coordenadas b_i.

Para isso, basta encontrar a matriz (operador linear), S, que leva cada vetor $|b_i\rangle$ no correspondente vetor $|c_i\rangle$:

$$|c_i\rangle = S \, |b_i\rangle \rightarrow |b_i\rangle = S^{-1} \, |c_i\rangle \Rightarrow c_i = b_i(S^{-1}).$$

Uma forma de pensar nisso é que a transformação S leva os vetores da base $|b_i\rangle$ nos vetores da base $|c_i\rangle$. Neste caso, S é efetivamente um mapa de como fazer essa transformação dos vetores da base, e é uma receita (mapa) de como "levar" cada ponto de um sistema de coordenadas no ponto correspondente no outro sistema de coordenadas. Na verdade, é importante lembrar que aqui estamos interessados nas coordenadas (representação) do vetor, que está sendo representado nas diferentes bases (sistemas de coordenadas).

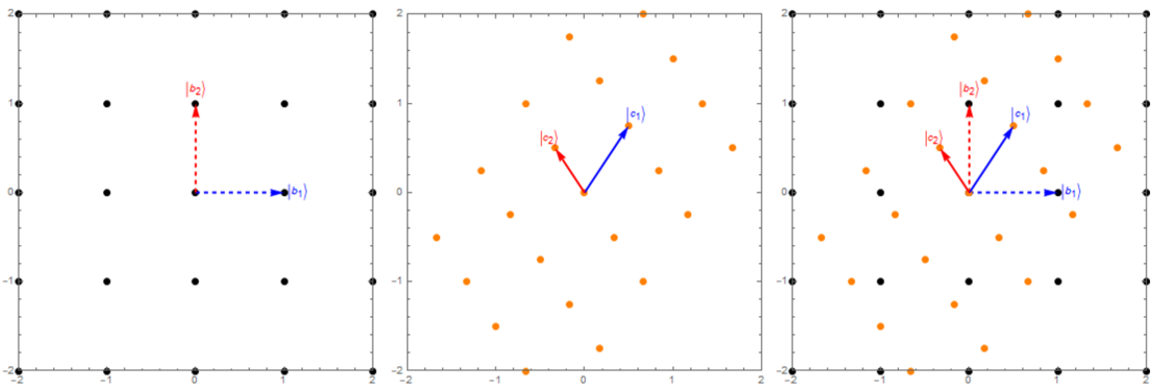

Figura 1: *Efeito de uma tranformação linear (S) num grid de pontos e nos versores da base*

Note, porém, que nessa interpretação todo o sistema de coordenadas é transformado. Ou seja, o *grid* de pontos do espaço, onde cada ponto é espaçado pelos versores (vetores unitários) da base é transformado. Isso, em geral, representa "deformação" do espaço (mais estritamente, do grid de prontos representando o espaço). Se for linear, essa transformação fará com que um conjunto de pontos igualmente espaçados continue igualmente espaçados, mas como eles podem sofrer uma mudança de escala, os comprimentos e áreas do *grid* não são necessariamente conservados. Na verdade, pode-se demonstrar que as áreas serão escaladas por uma fator exatamente igual ao determinante da matriz de transformação.

Como determinar a matriz de transformação?

Na verdade, é bem simples. Basta considerar o efeito nos vetores da base. Usaremos a Fig. 1, acima, para ilustrar com um exemplo que nos ajudará a entender o processo. Imaginando que estamos indo da base $|b_i\rangle$, com os vetores indicados pelas setas pontilhadas, e cujas coordenadas são

$$|b_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |b_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

os novos vetores da base $|c_i\rangle$ são dados por

$$|c_1\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{3}{4} \end{pmatrix}; \quad |c_2\rangle = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \Rightarrow \quad S = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{3} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Portanto, as colunas da matriz de transformação correspondem aos vetores transformados da nova "base" (agora não mais ortonormal).

Dada a matriz de transformação S, sabemos como todos os vetores do espaço se transformam, pois sabemos como os vetores da base se transformam. Assim, podemos facilmente traduzir as coordenadas de uma base na outra, com facilidade. Mas como são transformados (ou representado) os operadores lineares de uma base para outra?

A resposta simples é, novamente, ver o efeito da ação sobre os vetores expressos nas duas representações (bases) e usar as relações de transformação entre os vetores das buas bases para expressar os elementos de matriz do operador na nova base.

Pode-se demonstrar (*verifique!*) que, se L for a representação matricial de um operador $\hat{L}$ na primeira base $|b_i\rangle$, a sua representação matricial na segunda base será dada por

$$\tilde{L} = S^{-1} L\, S.$$

Transformações de similaridade

Para simplificar a notação, vamos expressar os operadores por matrizes, mas o resultado discutido aqui é geral.

Matrizes (transformações) similares

- Uma matriz B é dita similar a uma matriz A se $B = S^{-1} A\, S$ para qualquer matriz invertível S.
- Se B é similar a A, então B tem os mesmo autovalores de A. Isso pode ser facilmente demonstrado (*verifique!*).
- Como consequência de ter os mesmos autovalores, as duas matrizes terão também o mesmo traço (soma dos autovalores) e determinante (produto dos autovalores).
- Se a matriz S for *unitária* ela preservará normas e ângulos, de modo que se A for uma representação do operador $\hat{A}$ numa base ortonormal, então B também o será. Como sempre trabalhamos com bases ortogonais, estaremos interessados geralmente em transformações *unitárias* de similaridade.

Uma questão interessante agora é se seria possível, em geral, encontrar uma transformação S que transforme os autovetores de uma matriz M, geral, de tal modo que a eles passem a formar uma base do espaço. Algo, por exemplo, inverso ao mostrado na Figura 1. Em outras palavras, será que é possível encontrar uma transformação de similaridade S que coloque a matriz M numa forma diagonal (i.e., que diagonalize M)?

Como vimos, nesta formulação da MQ usamos operadores lineares para representar grandezas físicas observáveis. Nesse contexto, vimos que os autovalores do operador estão associados aos valores das medidas daquele observável. Portanto, é muito desejável preservar os autovalores de um operador que represente grandezas físicas, se quisermos buscar transformação que o diagonalize. Para esse efeito, portanto, usaremos transformações de similaridades. Mas como encontrar tais transformações? Como diagonalizar M ?

5.8 Diagonalização de operadores

Como estamos interessados e na diagonalização de operadores observáveis, vamos considerar aqui uma operador Hermitiano C, qualquer, que representa uma dada grandeza física. Estamos interessados em escrever esse operador numa forma diagonal D, seguindo uma transformação de similaridade S:

$$D = S^{-1} C\, S.$$

Como fazemos para encontrar a transformação S?

Procedimento para encontrar a transformação S

1. Encontre os autovalores e autovetores da matriz C
2. Normalize os autovetores de C
3. Forme a matriz S de modo que as colunas dessa matriz sejam os autovetores (colunas) normalizados de C
4. A matriz S^{-1} é a matriz inversa[1] de S, tal que $S^{-1}S = SS^{-1} = 1$.

Fica como um **exercício sugerido** demonstrar que este procedimento resulta na forma diagonal

$$D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix} = \sum_i \lambda_i \left|u_i\right\rangle \left\langle u_i\right|$$

onde λ_i são os autovalores de C e D.

Será que esse procedimento funciona sempre? Não, nem sempre! Nem todas as matrizes são diagonalizáveis. Para isso algumas condições devem ser satisfeitas pela matriz C.

A primeira condição é que para ser diagonalizável uma matriz deve ter autovetores que geram o espaço. Assim, se todos os autovetores forem distintos, há uma boa chance dela ser diagonalizável. Mesmo quando há raízes múltiplas (degenerescência), em alguns casos, a matriz ainda pode ser diagonalizada, mas não sempre.

Pode-se mostrar, porém, que toda matriz *normal* é diagonalizável. Embora, essa não é uma condição necessária. Além disso, todas as matrizes Hermitianas e todas as matrizes unitárias também são diagonalizáveis.

5.9 Subespaços e projetores

Considere um espaço n-dimensional $\mathcal{H}$ com um base ortonormal $|1\rangle, |2\rangle, \ldots, |n\rangle$. Um subespaço $\mathcal{S}$ de $\mathcal{H}$ é um subconjunto de $\mathcal{H}$ tal que $\mathcal{S}$ é ele próprio um espaço vetorial, com respeito as operações de soma e multiplicação por um escalar. Podemos verificar que $\mathcal{S}$ é um espaço vetorial usando os mesmos critérios usuais, mas se $\mathcal{S}$ for um subconjunto de $\mathcal{H}$, basta verificar dois critérios

1. O vetor *zero* (nulo) pertence a $\mathcal{S}$
2. Para todos os vetores $|u\rangle$, $|v\rangle$ em $\mathcal{S}$ e escalar α, temos que $|u\rangle + |v\rangle$ e $\alpha |u\rangle$ pertencem a $\mathcal{S}$.

Para isso é útil usar o operador projetor, que já discutimos na seção 5.6. Relembrando sua definição:

Operador de projeção: projetor

Suponha um subespaço de dimensão m, onde $m < n$, que tem uma base ortonormal $\mathcal{U} = \{|u_1\rangle, |u_2\rangle, \ldots, |u_m\rangle\}$. O operador de projeção $\hat{P}_u$ é dado por

$$\hat{P}_u = \sum_{i=1}^{m} |u_i]\rangle \langle u_i| \,.$$

O operador de projeção tem duas propriedades importantes:

1. $\hat{P} = \hat{P}^\dagger$, isto é, ele é um operador hermitiano.
2. $\hat{P} = \hat{P}\hat{P} \equiv \hat{P}^2$, é igual ao seu quadrado.

Podemos formar o projetor de apenas um vetor da base $\hat{P}_i = |u_i\rangle \langle u_i|$ (imagine que o somatório estende-se apenas ao vetor $|u_i\rangle$). Esse operador é totalmente válico e obedece as duas propriedades acima. Ele claramente é hermitiano, por exemplo, e também obedece a segunda propriedade (*verifique!*).

Considere, por exemplo, o efeito de $\hat{P}_i |\Psi\rangle$:

$$\hat{P}_i \left|\Psi\right\rangle = \left|u_i\right\rangle \left\langle u_i\right| \Psi\rangle = \left(\left\langle U_i\right| \Psi\rangle\right) \left|u_i\right\rangle .$$

Veja que isso efetivamente "projeta" a componente de $\left|\Psi\right\rangle$ na direção do vetor da base $\left|u_i\right\rangle$.

Observe também que o projetor de um dado espaço (subespaço) é igual ao opeador identidade daquele espaço (subespaço), satisfazendo a relação de completeza daquele espaço (subespaço):

$$\mathbf{I}_m = \sum_{i=1}^{m} \left|u_i\right\rangle \left\langle u_i\right| = \sum_{i=1}^{m} P_i = 1_m$$

onde $\mathbf{I}_m = 1_m$ expressa explicitamente uma matriz identidade de ordem m.

5.10 Funções de operadores

Assim como podemos expandir uma função ordinária $f(x)$ numa série de Taylor[2]:

$$f(x) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i x^i$$

podemos, de forma similar, generalizar essa ideia para definir a função de um operador $F(\hat{A})$:

$$F(\hat{A}) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \hat{A}^i$$

Note, porém, que em geral os coeficientes a_i podem ser números complexos.

Exemplo: exponencial de um operador

Vamos considerar um exemplo bastante importante na mecânica quântica, que é a exponencial de um operador. Usando a relação que aprendemos entre operadores e matrizes, usaremos a notação de matrizes, para simplificar.

$$\exp(H) = \mathrm{e}^H = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} H^k = \mathbf{I} + H + \frac{1}{2} H^2 + \frac{1}{6} H^3 + \ldots$$

onde $\mathbf{I}$ é matriz identidade, e H^k é potência k da matriz H.

5.11 Generalização para espaços contínuos

Para ajudar a fixar as ideias de espaços vetorias, aproveitando a analogia com os vetores do espaço euclidiano, que estamos acostumados na Física, até este ponto temos nos limitado à espaços discretos de dimensões finitas. Porém, o formalismo de espaços vetorias pode ser facilmente extendido também a espaços mais gerais, como espaços contínuos e infinitos.

Neste caso, em geral, estamos falando do espaço das funções contínuas. Na verdade, mesmo sem perceber, já temos alguma familiaridade com esse tipo de espaço, mesmo na mecânica quântica, pois começamos a nossa discussão neste curso, falando da equação de Schrödinger e funções de ondas. Pois então, como seria de se esperar, as funçãos de ondas da mecânica quântica formam um espaço vetorial, com as mesmas propriedades dos espaços discretos que temos discutidos até agora.

A seguir fazeremos uma breve introdução da notação usada para descrever espaços vetorias contínuos na mecânica quântica.

Vetores

Assim como os vetores de um espaço discreto e finito podem ser expandidos numa base ortonormal $\{|u_i\rangle\,,\ i=1,2,\ldots\}$ com um número finito de componentes, os vetores de um espaço contínuo são representados numa base ortonomal $\{|w_\alpha\rangle\,,\ x_1 \leq \alpha \leq x_2\}$ por um número infinito de pontos no intervalo $[a,b]$. Isto é, os (infinitos) coeficientes da expansão são representados por uma função $c(\alpha)$, nesse intervalo. Neste caso a expansão é escrita como:

$$|\psi\rangle = \int c(\alpha)\,|w_\alpha\rangle\,d\alpha$$

Produto interno

Sendo o vetor $|\phi\rangle = \int b(\alpha)\,|w_\alpha\rangle\,d\alpha$. O produto interno dos vetores $|\phi\rangle$ e $|\psi\rangle$, sendo os dois vetores expressos na base $|w_\alpha\rangle$ é dado por:

$$\langle\phi|\,\psi\rangle = \int b(\alpha)^* c(\alpha) d\alpha$$

Bases ortonormal

No espaço discreto temos:

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

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker.

No espaço contínuo temos:

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

onde $\delta(\alpha-\alpha')$ é a função delta de Dirac.

Relação de completeza

$$\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \hat{\mathbf{1}}$$

$$\int |w_\alpha\rangle\langle w_\alpha|\, d\alpha = \hat{\mathbf{1}}$$

Representação de operadores

Podemos também estender a representação de um operador para um espaço contínuo de maneira bastante similar e natural. Se imaginarmos uma representação matricial, o operador corresponderia a uma matriz "infinita", com um número infito de linhas e colunas, e os elementos de matrizes são pontos:

$$\hat{A} \Rightarrow \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \cdots \\ \cdots & A(\alpha,\alpha') & \cdots \\ \cdots & \cdots & \ddots \end{pmatrix}.$$

Seguindo numa analogia geométrica, podemos imaginar um plano de pontos (elementos de matriz) cujos valores são dados por uma função de duas varíaveis $A(\alpha,\alpha')$, determinador por:

$$A(\alpha,\alpha') = \int \langle w_\alpha|\, A\, |w_\alpha\rangle\, d\alpha$$

Funções de ondas

A generalização para espaços contínuos nos permite conectar as diferenes representações da mecânica quântica, assim como várias ideias já discutidas neste curso, mas que pareciam estar, literalmente, em "espaços" (contextos) diferentes. Por exemplo, nos permite conectar a mecânica ondulatória com a mecância matricial, assim como formulação em termos de funções de ondas $\psi(x)$ com o vetor $|\psi\rangle$.

Na linguagem dos espaços vetoriais contínuos, a função contínua x é uma representação (coeficientes) do vetor $|x\rangle$, da mesma forma, o momento linear está relacionado a um vetor $|p\rangle$. Nesta descrição, as função de ondas $\psi(x)$ e $\bar{\psi}(p)$ são dadas por

$$\psi(x) = \langle x|\,\psi\rangle, \qquad \bar{\psi}(p) = \langle p|\,\psi\rangle$$

e correspondem, respectivamente, às representações do vetor $|\psi\rangle$ nas bases de posição e momento, definidas pelas funções

$$\xi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0), \qquad v_{p_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip_0 x/\hbar}.$$

Observe que essas funções de base satisfazem as condições necessárias

$$\langle x|\,x'\rangle = \delta(x - x'), \qquad \hat{\mathbf{1}} = \int |x\rangle\,\langle x|\,dx$$

$$\langle p|\,p'\rangle = \delta(p - p'), \qquad \hat{\mathbf{1}} = \int |p\rangle\,\langle p|\,dp$$

Além disso, o produto interno entre posição e momento é dado por

$$\langle x|\,p\rangle = \langle p|\,x\rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\hbar} e^{ip_0 x/\hbar}.$$

Finalmente, usando a relação de completeza podemos mostrar que as funções de ondas nos espaços da posição e momento estão relacionados através de uma transformada de Fourier:

$$
\begin{aligned}
\psi(x) = \langle x|\psi\rangle = \langle x|1|\psi\rangle &= \left\langle x \left| \left(\int |p\rangle\langle p| dp \right) \right| \psi \right\rangle \\
&= \int \langle x|p\rangle\langle p|\psi\rangle dp \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int e^{i\frac{px}{\hbar}} \bar{\psi}(p) dp
\end{aligned}
$$

5.12 Produto tensorial

Se um $\mathcal{V}$ é um espaço de dimensão p e $\mathcal{W}$ é um espaço de dimensão q, então o espaço

$$V \otimes W$$

tem dimensão pq.

Seja $|v\rangle \in V$ e $|w\rangle \in W$ dois vetores desses espaços. Então o vetor $|v\rangle \otimes |w\rangle \in V \otimes W$.

Notações alternativas do vetor $|v\rangle \otimes |w\rangle$ incluem $|v\rangle|w\rangle$ e $|vw\rangle$.

Se A é um operador que atua no espaço V e B é um operador que atua no espaço W, então o operador formado pelo produto tensorial dado por

$$A \otimes B$$

atua nos vetores $|v\rangle \otimes |w\rangle$ da seguinte maneira:

$$(A \otimes B)|v\rangle|w\rangle = (A|v\rangle)(B|w\rangle)$$

Considerando agora a norma de um vetor que pertença a $V \otimes W$. Suponha que

$$|\psi\rangle = |v\rangle|w\rangle.$$

Neste caso, a norma é dada por

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle v|v\rangle\langle w|w\rangle$$

Representação matricial do produto tensorial

Seja A uma matriz $(m \times n)$ e B uma matriz $(p \times q)$. O produto tensorial $A \otimes B$ é a matriz com mp linhas e nq colunas. Os elementos desta matriz são construídos pelas submatrizes:

$$A_{ij}B$$

ou seja, multiplique B por cada componente de A e arrange essas submatrizes numa matriz maior. A matriz completa, representando o produto tensorial é dada por:

$$A = \begin{pmatrix} A_{11}B & A_{12}B & \dots & A_{1n}B \\ A_{21}B & A_{22}B & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{m1}B & \dots & \dots & A_{mn}B \end{pmatrix}$$

Um vetor coluna em duas dimensões possui duas linhas e uma coluna. Como o produto tensorial entre uma matriz $(m \times n)$ e uma matriz $(p \times q)$ tem mp linhas e nq colunas, o produto tensorial entre as duas matrizes (2×1) terá $(2 \times 2) = 4$ linhas e $(1 \times 1) = 1$ coluna. A forma de calcular isso é:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ac \\ ad \\ bc \\ bd \end{pmatrix}$$

Agora considere o produto tensorial de duas matrizes 2×2.

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} w & x \\ y & z \end{pmatrix}$$

Esse produto tensorial será uma matriz (4×4):

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} aB & bB \\ cB & dB \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} aw & ax & bw & bx \\ ay & az & by & bz \\ cw & cx & dw & dx \\ cy & cz & dy & dz \end{pmatrix}$$

1. **Como calcular a matriz inversa**

Se $\mathbf{A}$ uma matriz não singular, sua inversa é dada por:

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{|\mathbf{A}|}\mathbf{C}^{\mathrm{T}} = \frac{1}{|\mathbf{A}|}\begin{pmatrix} \mathbf{C}_{11} & \mathbf{C}_{21} & \cdots & \mathbf{C}_{n1} \\ \mathbf{C}_{12} & \mathbf{C}_{22} & \cdots & \mathbf{C}_{n2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{C}_{1n} & \mathbf{C}_{2n} & \cdots & \mathbf{C}_{nn} \end{pmatrix}$$

onde $\mathbf{C}$ é a matriz de cofatores $\mathbf{C_{ij}} = (-1)^{i+j}\,\mathbf{D_{ij}}$, sendo $\mathbf{D_{ij}}$ o determinante da matriz menor $\tilde{\mathbf{A}}_{\mathbf{ij}}$, obtida a partir da exclusão da linha $\mathbf{i}$ e coluna $\mathbf{j}$ da matriz $\mathbf{A}$. O termo $|\mathbf{A}| = \det(\mathbf{A})$ representa o determinante de $\mathbf{A}$.

Se $\mathbf{A}$ for uma matriz 3x3, sua inversa é dada por:

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{1}{|\mathbf{A}|}\begin{pmatrix} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{13} & a_{12} \\ a_{33} & a_{32} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{23} \end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix} a_{23} & a_{21} \\ a_{33} & a_{31} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{13} & a_{11} \\ a_{23} & a_{21} \end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{12} & a_{11} \\ a_{32} & a_{31} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \end{pmatrix}$$

Se $\mathbf{A}$ for uma matriz 2x2, sua inversa é simplesmente:

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{\det(\mathbf{A})}\begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix} = \frac{1}{ad - bc}\begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix}$$

↩

2. **Séries de Taylor**

Para uma função contínua $f(x)$, que seja infinitamente diferenciável, a série de Taylor é uma sua expansão em série de potencias do tipo:

$$f(x_0) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!}\left(\frac{df}{dx}\right)^k_{x=x_0}(x - x_0)^k = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{f^{('k)}(x_0)}{k!}(x - x_0)^k.$$

↩

Última atualização: 16 de maio de 2020