Capítulo 5

Mecânica Quântica e a Álgebra Linear

Neste capítulo faremos uma recordação de alguns fatos básicos de Álgebra Linear, sem preocuparmos com o rigor matemático. Também formularemos os postulados da Mecânica Quântica de uma forma mais geral utilizando como base a Álgebra Linear.

5.1 Espaços vetoriais

Consideremos um conjunto V e um corpo K, que pode ser $\mathbb{R}$ (números reais) ou $\mathbb{C}$ (números complexos). V é um *espaço vetorial sobre* K se existirem duas operações

$$\begin{array}{cccl} + : V & \times & V & \longrightarrow V \\ x & & y & \longrightarrow x + y \end{array}$$

e

$$\begin{array}{cccl} \star : K & \times & V & \longrightarrow V \\ \alpha & & x & \longrightarrow \alpha x \end{array}$$

as quais satisfazem as seguintes propriedades, onde x e y pertencem a V e α e β a K,

1. $x + y = y + x$;

2. $x + (y + z) = (x + y) + z$;
3. Existe um vetor nulo (0) tal que $x + 0 = x$;
4. Para qualquer x em V, existe $(-x)$ tal que $x + (-x) = 0$;
5. $\alpha(\beta x) = (\alpha\beta)x$;
6. $1x = x$;
7. $(\alpha + \beta)x = \alpha x + \beta x$;
8. $\alpha(x + y) = \alpha x + \alpha y$.

Exemplos[1]:

1. Seja V o conjunto das n-uplas $(x_1, ..., x_n)$ de números complexos. Definindo-se a soma de duas n-uplas e a sua multiplicação por um complexo através de

$$(x_1, ..., x_n) + (y_1, ..., y_n) \equiv (x + y_1, ..., x + y_n) \ , \tag{5.1}$$
$$\alpha(x_1, ..., x_n) \equiv (\alpha x_1, ..., \alpha x_n) \ , \tag{5.2}$$

   é fácil verificar que V é um espaço vetorial sobre os complexos. Este espaço vetorial é chamado de $\mathbb{C}^n$.

2. Consideremos o conjunto V de todas as funções contínuas de quadrado integrável, *i.e.* as que satisfazem $\int d^n x |\Psi(x)|^2 < \infty$. Definindo as operações de soma e multiplicação por um número complexo através de

$$(\Psi_1 + \Psi_2)(x) \equiv \Psi_1(x) + \Psi_2(x) \quad \text{e} \quad (\alpha\Psi)(x) \equiv \alpha\Psi(x) \tag{5.3}$$

   podemos verificar que V é um espaço vetorial sobre $\mathbb{C}$. Lembre-se que o palco da ação em Mecânica Quântica é um espaço vetorial já que o princípio da superposição implica que os estados de um sistema formam um espaço vetorial.

[1] Mostre que estes exemplos são de espaços vetoriais.

5.2 Operadores lineares

Consideremos dois espaços vetoriais V e W sobre o corpo K. Uma função

$$\begin{array}{rrcl} T: & V & \longrightarrow & W \\ & x & \longrightarrow & T(x) \end{array}$$

é dita linear se

1. $T(x+y) = T(x) + T(y)$,
2. $T(\alpha x) = \alpha T(x)$.

Quando V coincide com W chamamos esta função linear de *operador linear*.

Exemplos:

1. Mostre que se $V = W = \mathbb{C}^n$, então, o operador definido através de
$$T((x_1, ..., x_n)) = (y_1, ..., y_n) \tag{5.4}$$
com
$$y_i = \sum_{j=1}^{n} T_{ij} x_j \tag{5.5}$$
é linear se os T_{ij} forem números complexos.

2. Para o caso de V e W serem o espaço das funções de quadrado integrável, temos que os operadores $\frac{d}{dx}$ e multiplicação por x são lineares.

5.2.1 Representação Matricial

Uma propriedade útil dos operadores lineares é que podemos representá-los através de uma matriz de dimensão igual à dimensão do espaço vetorial. Consideremos o operador linear O que atua no espaço vetorial

V e seja $\{e_i\}$ uma base deste espaço. Tendo em vista que Oe_i é um vetor de V podemos escrevê-lo na base $\{e_j\}$ como

$$Oe_i = \sum_j O_{ji} e_j \quad , \tag{5.6}$$

onde os coeficientes da expansão definem uma matriz O_{ji}. A ação de O sobre qualquer vetor $x = \sum_i x_i e_i$ de V é então dada por

$$Ox = O\sum_i x_i e_i = \sum_i x_i O e_i = \sum x_i \sum_j O_{ji} e_j = \sum_j \left(\sum_i O_{ji} x_i \right) e_j \quad , \tag{5.7}$$

ou seja, a componente j do vetor Ox é dada por

$$\sum_i O_{ji} x_i \quad . \tag{5.8}$$

Note que dada uma base de V podemos representar os vetores de V por matrizes colunas $(x_1, x_2, \dots)$ enquanto que os operadores lineares são dados por matrizes O_{ji}. Mais ainda, a operação dos operadores O sobre os vetores x é dada por (5.8) que é exatamente a multiplicação matricial de O_{ji} por x_i. No caso em que a dimensão de V é finita temos que este espaço vetorial é equivalente a $\mathbb{C}^n$. É importante notar que as componentes x_i dos vetores, bem como as matrizes O_{ji} **dependem** da base escolhida para V.

5.3 Produto escalar

Seja V um espaço vetorial sobre o corpo dos números complexos. Um produto escalar (ou interno) é uma função

$$\begin{array}{rccl} \langle \ \ | \ \ \rangle : & V & \times & V \longrightarrow C \\ & x & & y \ \longrightarrow \langle x|y \rangle \end{array}$$

satisfazendo

1. $\langle x|y \rangle = \langle y|x \rangle^*$.

2. Para quaisquer x, y_1 e y_2 em V e dois números complexos arbitrários α e β tem-se

$$\langle x|\alpha y_1 + \beta y_2\rangle = \alpha\langle x|y_1\rangle + \beta\langle x|y_2\rangle \quad .$$

3. $\langle x|x\rangle \geq 0$, sendo a igualdade válida se e somente se $x = 0$.

Note que as propriedades acima implicam que

$$\langle \alpha y_1 + \beta y_2|x\rangle = \alpha^*\langle y_1|x\rangle + \beta^*\langle y_2|x\rangle \quad ,$$

i.e. o produto escalar é anti-linear na sua primeira entrada enquanto é linear na segunda.

Exemplos:

1. Para $V = \mathbb{C}^n$ podemos definir o produto escalar de x por y através de
$$\langle x|y\rangle = \langle (x_1, ..., x_n)|(y_1, ..., y_n)\rangle \equiv \sum_{i=1}^{n} x_i^* y_i \quad . \tag{5.9}$$
Deixamos para o leitor mostrar que a definição acima satisfaz todas as propriedades requeridas para um produtor escalar.

2. Para o espaço vetorial das funções contínuas de quadrado integrável é natural introduzirmos o produto escalar através de
$$\langle \Psi_1|\Psi_2\rangle \equiv \int d^n x \; \Psi_1^*(x)\Psi_2(x) \quad , \tag{5.10}$$
o qual é uma generalização natural do exemplo 1 acima para o caso do índice i tornar-se contínuo. Note que este este tipo de integral apareceu com muita freqüência nos capítulos anteriores. Mais ainda, dizemos que dois vetores x e y são *ortogonais* se $\langle x|y\rangle = 0$, o que coincide com a definição adotada anteriormente.

5.4 Operador hermitiano conjugado

Dado um operador linear A podemos associar a este um outro operador $A^\dagger$, chamado conjugado hermitiano (ou adjunto) de A, o qual satisfaz a seguinte igualdade para quaisquer vetores x e y:

$$\langle x|Ay\rangle = \left\langle A^\dagger x|y\right\rangle \quad . \tag{5.11}$$

Se desejássemos ser mais cuidadosos deveríamos provar a existência de $A^\dagger$ bem como estudar o seu domínio. Isto é facilmente feito para espaços de dimensão finita ou para operadores A limitados, todavia é necessário um cuidado maior no caso de operadores não limitados.

Exemplos:

1. Para $V = \mathbb{C}^n$ e para A definido através de

$$A((x_1, ..., x_n)) = (y_1, ..., y_n) \quad \text{com} \quad y_i = \sum_{j=1}^{n} A_{ij} x_j \tag{5.12}$$

temos que o operador hermitiano conjugado de A é dado por

$$A^\dagger((x_1, ..., x_n)) = (y_1, ..., y_n) \quad \text{com} \quad y_i = \sum_{j=1}^{n} {A^*_{ij}}^{\mathrm{T}} x_j \quad , \tag{5.13}$$

onde ${A^*_{ij}}^{\mathrm{T}}$ é a matriz transposta e complexa conjugada de A_{ij}. Isto pode ser visto a partir de

$$\begin{aligned}
\langle x|Ay\rangle &= \sum_{i=1}^{n} x_i^* \sum_{j=1}^{n} A_{ij} y_j \\
&= \sum_{i,j=1}^{n} x_i^* A_{ij} y_j \\
&= \sum_{i,j=1}^{n} \left[x_i A^*_{ij}\right]^* y_j \\
&= \sum_{j=1}^{n} \left[\sum_{i=1}^{n} {A^*_{ji}}^{\mathrm{T}} x_i\right]^* y_j \\
&\equiv \left\langle A^\dagger x|y\right\rangle \quad .
\end{aligned}$$

2. No espaço das funções de quadrado integrável temos que o adjunto de $\frac{d}{dx}$ é dado por $\frac{d}{dx}^{\dagger} = -\frac{d}{dx}$ dependendo da escolha de condições de contorno. De fato

$$\begin{aligned}
\left\langle \Psi_1 \middle| \frac{d}{dx}\Psi_2 \right\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ \Psi_1^*(x)\frac{d\Psi_2}{dx}(x) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left\{ \frac{d}{dx}\left[\Psi_1^*(x)\Psi_2(x)\right] - \frac{d\Psi_1^*}{dx}(x)\Psi_2(x) \right\} \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[-\frac{d\Psi_1}{dx} \right]^* (x)\Psi_2(x) \\
&= \left\langle -\frac{d}{dx}\Psi_1 \middle| \Psi_2 \right\rangle \quad ,
\end{aligned}$$

onde utilizamos que o primeiro termo da segunda igualdade anula-se uma vez que funções de quadrado integrável devem anular-se em $\pm\infty$.

Propriedades úteis

As propriedades a seguir são muito úteis para a obtenção do hermitiano conjugado de operadores que são funções de p e x, os quais satisfazem $p^\dagger = p$ e $x^\dagger = x$.

1. $(A^\dagger)^\dagger = A$. Mostre este fato.

2. $(\alpha A)^\dagger = \alpha^* A^\dagger$, onde α é um número complexo. De fato:

$$\langle x|\alpha Ay\rangle = \alpha\langle x|Ay\rangle = \alpha\left\langle A^\dagger x|y\right\rangle = \left\langle \alpha^* A^\dagger x|y\right\rangle \quad .$$

3. $(A+B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger$. De fato

$$\langle x|(A+B)y\rangle = \langle x|Ay\rangle + \langle x|By\rangle = \left\langle A^\dagger x|y\right\rangle + \left\langle B^\dagger x|y\right\rangle = \left\langle (A^\dagger + B^\dagger)x|y\right\rangle \quad .$$

4. $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$. De fato

$$\langle x|ABy\rangle = \left\langle A^\dagger x|By\right\rangle = \left\langle B^\dagger A^\dagger x|y\right\rangle \quad .$$

Exemplos:

1. Podemos verificar facilmente que $p = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$ satisfaz $p = p^\dagger$:

$$p^\dagger = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\right)^\dagger = -\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}^\dagger = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx} = p \ .$$

2. Calculemos o adjunto do operador associado à componente z do momento angular orbital $L_z = xp_y - yp_x$:

$$L_z^\dagger = (xp_y - yp_x)^\dagger = p_y^\dagger x^\dagger - p_x^\dagger y^\dagger = p_y x - p_x y = L_z$$

pois x e p_y (y e p_x) comutam. Note que tudo que necessitamos para obter o hermitiano conjugado de L_z foi a propriedade 4 acima e saber que $\mathbf{x} = \mathbf{x}^\dagger$ e $\mathbf{p} = \mathbf{p}^\dagger$.

5.5 Operadores hermitianos

Um operador linear A é dito hermitiano ou auto–adjunto se $A = A^\dagger$, *i.e.*

$$\langle \Psi_1 | A\Psi_2 \rangle = \langle A\Psi_1 | \Psi_2 \rangle \tag{5.14}$$

para quaisquer Ψ_1 e Ψ_2. Para o espaço das funções contínuas quadraticamente integráveis isto significa que

$$\int d^n x \ \Psi_1^*(x) A\Psi_2(x) = \int d^n x \, (A\Psi_1)^* \, (x)\Psi_2(x) \ \ ; \tag{5.15}$$

note que isto está de acordo com a definição dada anteriormente. Mais ainda, também sabemos que neste espaço vetorial os seguintes operadores são hermitianos: multiplicação por $\mathbf{x}$, $\mathbf{p}$ $(= \frac{\hbar}{i}\nabla)$ e ∇^2.

5.5.1 Propriedades

Os operadores hermitianos desempenham um papel central em Mecânica Quântica, por esse motivo é interessante estudá-los mais detalhadamente. Dentre as propriedades dos operadores hermitianos é conveniente ressaltar as seguintes:

1. Qualquer que seja o vetor x temos que $\langle x|Ax\rangle$ é real. De fato:
$$\langle x|Ax\rangle = \left\langle A^\dagger x|x\right\rangle = \langle Ax|x\rangle = \langle x|Ax\rangle^* \quad .$$

2. Todos os autovalores de operadores hermitianos são reais.[2] Escrevendo
$$Av_{a_n} = a_n v_{a_n} \quad ,$$
onde a_n é o autovalor associado ao autovetor v_{a_n}, é fácil ver que a_n é real:
$$\langle v_{a_n}|Av_{a_n}\rangle = \langle v_{a_n}|a_n v_{a_n}\rangle = a_n\langle v_{a_n}|v_{a_n}\rangle$$
onde utilizamos que v_{a_n} é autovetor de A e que o produto escalar é linear no segundo argumento. Uma vez que $\langle v_{a_n}|Av_{a_n}\rangle$ e $\langle v_{a_n}|v_{a_n}\rangle$ são reais, temos que a_n também o é pela igualdade acima.

3. Autovetores associados a autovalores distintos são ortogonais. Para ver isto calculemos $\langle v_{a_k}|Av_{a_n}\rangle$
$$\langle v_{a_k}|Av_{a_n}\rangle = \left\{ \begin{array}{l} \langle v_{a_k}|a_n v_{a_n}\rangle = a_n\langle v_{a_k}|v_{a_n}\rangle \text{ ou} \\ \langle Av_{a_k}|v_{a_n}\rangle = \langle a_k v_{a_k}|v_{a_n}\rangle = a_k\langle v_{a_k}|v_{a_n}\rangle \end{array} \right. \quad .$$
Logo, igualando os últimos termos das duas linhas acima vem que
$$(a_k - a_n)\langle v_{a_k}|v_{a_n}\rangle = 0 \quad ,$$
o que nos permite concluir que se $a_k \neq a_n$ temos que $\langle v_{a_k}|v_{a_n}\rangle = 0$.

4. Consideremos o conjunto de todos os autovetores $\{v_{a_n}\}$ do operador hermitiano A. Assumiremos sem demonstração que este conjunto forma uma base do espaço vetorial em questão.[3] Sendo assim qualquer vetor no espaço vetorial pode ser escrito como uma superposição linear x dos autovetores de A
$$x = \sum_n c_{a_n} v_{a_n} \quad , \tag{5.16}$$
onde os c_{a_n} são constantes complexas.

[2]Lembre-se do resultado do cálculo do espectro e das autofunções do operador momento, partícula na caixa e oscilador harmônico.

[3]Isto pode ser provado em geral para espaços vetoriais de dimensão finita, todavia este não é um fato trivial para espaços de dimensão infinita. Em Mecânica Quântica *assumimos* que este teorema seja verdadeiro em todos os casos.

Para autovalores distintos sabemos que os autovetores correspondentes são ortogonais. Entretanto, para os casos em que existe degenerescência, *i.e.* quando há vários autovetores associados ao mesmo autovalor, *a priori* não é garantido que autovetores diferentes sejam ortogonais entre si. Todavia, neste caso podemos escolher estes autovetores de modo que eles sejam ortogonais entre si. Isto é possível já que uma combinação linear deste autovetores também é um autovetor:

$$Av_a^i = av_a^i \quad \text{para} \quad i = 1, .., m \tag{5.17}$$

então

$$A\left[\sum_{i=1}^{m} c^i v_a^i\right] = \sum_{i=1}^{m} c^i A v_a^i = \sum_{i=1}^{m} c^i a v_a^i = a \sum_{i=1}^{m} c^i v_a^i \ . \tag{5.18}$$

Este fato possibilita-nos usar os processos de ortogonalização conhecidos, com a vantagens de que os novos vetores ainda são autovetores de A com autovalor a. Logo, podemos escolher uma base de autovetores $\{v_a\}$ que seja ortogonal.

5.5.2 Normalização dos autovetores dos operadores hermitianos

Como acabamos de ver operadores hermitianos dão origem naturalmente a uma base ortogonal do espaço vetorial. É interessante agora normalizarmos esta base de modo que ela seja ortonormal, já que isto nos conduz a uma maior facilidade nos cálculos. A normalização que utilizaremos é a seguinte:

Para autovalores do discreto, *i.e.* para autovalores a_n que são isolados adotamos a seguinte normalização

$$\langle v_{a_n} | v_{a_n} \rangle = 1 \ . \tag{5.19}$$

Para autovalores do contínuo, *i.e.* para autovalores a_ξ que possuem outros arbitrariamente próximos de si, adotamos que

$$\left\langle v_{a_\xi} | v_{a_{\xi'}} \right\rangle = \delta(a_\xi - a_{\xi'}) \ . \tag{5.20}$$

Lembre-se que o espectro do operador momento linear, o qual já analisamos no capítulo anterior, é contínuo e que demonstramos para este caso que a escolha desta normalização ou o limite de volume infinito deste sistema em uma caixa são equivalentes.

Esta escolha de normalização, juntamente com a ortogonalidade de autovetores distintos, conduz-nos as seguintes relações:

$$\begin{aligned} \langle v_{a_n} | v_{a_k} \rangle &= \delta_{n,k} \ , & (5.21)\\ \left\langle v_{a_\xi} | v_{a_{\xi'}} \right\rangle &= \delta(a_\xi - a_{\xi'}) \ , & (5.22)\\ \left\langle v_{a_n} | v_{a_\xi} \right\rangle &= 0 \ , & (5.23) \end{aligned}$$

onde na primeira linha temos um delta de Kronecker, enquanto na segunda aparece um delta de Dirac. A razão para esta escolha é a simplicidade exibida nas relações abaixo.

5.5.3 Expansão em termos dos $\{\mathrm{v_a}\}$

Adotando-se a base gerada pelos autovetores de um operador hermitiano A e as normalizações (5.21) e (5.22), a expansão de um vetor arbitrário Ψ pode ser escrita como

$$\Psi = \sum_n c_{a_n} v_{a_n} + \int da_\xi \ c_{a_\xi} v_{a_\xi} \tag{5.24}$$

onde os coeficientes c_{a_n} e c_{a_ξ} são dados por

$$\begin{aligned} c_{a_n} &= \langle v_{a_n} | \Psi \rangle \ , & (5.25)\\ c_{a_\xi} &= \left\langle v_{a_\xi} | \Psi \right\rangle \ . & (5.26) \end{aligned}$$

Para verificarmos a validade das relações (5.26) calculemos $\left\langle v_{a_{\xi'}} | \Psi \right\rangle$, deixando para o leitor a verificação da relação (5.25).

$$
\begin{aligned}
\left\langle v_{a_{\xi'}} \middle| \Psi \right\rangle &= \left\langle v_{a_{\xi'}} \middle| \sum_n c_{a_n} v_{a_n} + \int da_\xi c_{a_\xi} v_{a_\xi} \right\rangle \\
&= \sum_n c_{a_n} \left\langle v_{a_{\xi'}} | v_{a_n} \right\rangle + \int da_\xi c_{a_\xi} \left\langle v_{a_{\xi'}} | v_{a_\xi} \right\rangle \\
&= \int da_\xi c_{a_\xi} \delta(a_\xi - a_{\xi'}) \\
&= c_{a_{\xi'}} \ ,
\end{aligned}
$$

onde para passar da segunda para a terceira linha utilizamos as relações (5.22)–(5.23).

É importante ressaltar neste ponto que a normalização (5.21)–(5.22) permite-nos trabalhar com a base $\{v_a\}$ do mesmo modo que trabalhamos com os versores **i, j e k** no espaço $\mathbb{R}^3$: para obtermos, por exemplo, a componente x de um vetor fazemos o produto escalar de **i** com o vetor. Note que é exatamente isto o que ocorre nas expressões (5.24)–(5.26)! Mais ainda, a expansão (5.24) nada mais é do que uma generalização da relação

$$
\mathbf{x} = \mathbf{i}\ (\mathbf{i} \cdot \mathbf{x}) + \mathbf{j}\ (\mathbf{j} \cdot \mathbf{x}) + \mathbf{k}\ (\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \ .
$$

5.5.4 Cálculo de produtos escalares

A expansão de vetores na base gerada pelos autovetores de um operador herminitano pode ser facilmente aplicada para o cálculo de produtos escalares $\langle \Phi | \Psi \rangle$, resultando uma expressão simples para esta quantidade. Escrevendo

$$
\Phi = \sum_n b_{a_n} v_{a_n} + \int da_\xi \ b_{a_\xi} v_{a_\xi} \tag{5.27}
$$

temos que

$$
\begin{aligned}
\langle \Phi | \Psi \rangle &= \left\langle \sum_k b_{a_k} v_{a_k} + \int da_{\xi'}\ b_{a_{\xi'}} v_{a_{\xi'}} \middle| \Psi \right\rangle \\
&= \sum_k b^*_{a_k} \langle v_{a_k} | \Psi \rangle + \int da_{\xi'}\ b^*_{a_{\xi'}} \left\langle v_{a_{\xi'}} | \Psi \right\rangle \\
&= \sum_k b^*_{a_k} c_{a_k} + \int da_{\xi'}\ b^*_{a_{\xi'}} c_{a_{\xi'}} \quad , \qquad (5.28)
\end{aligned}
$$

onde utilizamos as relações (5.24), (5.25) e (5.26). Logo, temos que a expressão para $\langle \Phi | \Psi \rangle$ em termos das componentes destes vetores é análoga à do produto escalar entre dois vetores de $\mathbb{C}^n$. Mais ainda no caso particular $\langle \Psi | \Psi \rangle$ esta expressão reduz-se à soma do módulo ao quadrado das componentes Ψ

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_k |c_{a_k}|^2 + \int da_{\xi'} |c_{a_{\xi'}}|^2 \quad , \qquad (5.29)$$

em analogia com o modulo ao quadrado de um vetor em três dimensões.

5.5.5 Expressão para $\langle \mathbf{\Psi} | \mathbf{A\Psi} \rangle$

É útil também expressar $\langle \Psi | A\Psi \rangle$ em termos das componentes c_a de Ψ. Uma vez que a manipulação é completamente análoga às precedentes vamos apenas dar o resultado, sugerindo ao leitor sua demonstração.

$$\langle \Psi | A\Psi \rangle = \sum_n a_n |c_{a_n}|^2 + \int da_\xi\ a_\xi |c_{a_\xi}|^2 \qquad (5.30)$$

5.6 Operadores unitários

Um operador U é dito unitário caso satisfaça

$$UU^\dagger = U^\dagger U = \mathbb{1} \quad \text{(operador identidade)}$$

i.e.

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

Como veremos em detalhes mais tarde, operadores unitários estão associados a transformações de simetria, bem como com à evolução temporal de um sistema.

Propriedades dos operadores unitários

1. Qualquer que sejam os estados Ψ e ϕ temos que

$$\langle U\Psi | U\phi \rangle = \left\langle \Psi | U^\dagger U\phi \right\rangle = \langle \Psi | \phi \rangle \quad .$$

2. Se $\{v_a\}$ é um conjunto de vetores ortonormais, então $\{Uv_a\}$ também o é. De fato, da propriedade acima segue que

$$\langle Uv_a | Uv_b \rangle = \langle v_a | v_b \rangle = \delta_{a,b} \quad .$$

5.7 Notação de Dirac

Na notação de Dirac um estado Ψ de um sistema, *i.e.* o vetor que o representa é denotado por

$$|\Psi\rangle \ , \tag{5.31}$$

o qual recebe o nome de "ket". Se este estado for autovetor de um ou mais operadores hermitianos é usual substituir o símbolo Ψ pelos correspondentes autovalores. Por exemplo, sabemos que os autovalores de um oscilador harmônico simples são dados por $\hbar\omega(n + 1/2)$, e nesta notação os autovetores correspondentes são especificados através do número quântico n, sendo representados por

$$|n\rangle \ . \tag{5.32}$$

A representação do produto escalar entre dois estados $|\Psi\rangle$ e $|\Phi\rangle$ fica inalterada, sendo dada por

$$\langle \Psi | \Phi \rangle \ . \tag{5.33}$$

Contudo, modificamos a maneira de representar valores esperados e elementos de matriz de operadores. Dado um operador A e os estados $|\Psi\rangle$ e $|\Phi\rangle$

$$\langle \Psi | A | \Phi \rangle \equiv \begin{cases} \left.\langle \Psi | A\Phi \rangle\right|_{\text{velha}} & \text{ou} \\ \left.\langle A^\dagger \Psi | \Phi \rangle\right|_{\text{velha}} & \end{cases} , \tag{5.34}$$

onde o subscrito “velha”indica que estamos utilizando a notação adotada anteriormente. Em outras palavras, a ação de um operador dentro de um elemento de matriz ou em um valor esperado dá-se pela sua atuação no vetor à sua direita ou pela ação de seu hermitiano conjugado no vetor à sua esquerda. Note que no caso de operadores hermitianos ele pode atuar igualmente no estado a sua direita ou a sua esquerda.

Podemos tornar a notação muito mais flexível definindo uma função linear $\langle\Psi|$, chamada “bra”, que permite darmos uma interpretação diferente às expressões (5.33) ou (5.34). Dado um vetor $|\Psi\rangle$ que pertence ao espaço vetorial V, associamos a ele a função linear $\langle\Psi|$ tal que

$$\langle\Psi| : V \quad \to \mathbb{C} \tag{5.35}$$

$$|\Phi\rangle \in V \quad \to \langle\Psi|\Phi\rangle \ , \tag{5.36}$$

ou seja, a sua ação sobre qualquer vetor $|\Psi\rangle \in V$ é dada pelo produto escalar de $|\Psi\rangle$ por este vetor. O conjunto de todas as funções lineares de $V \to \mathbb{C}$ define um espaço vetorial, chamado de espaço dual de V. Com esta definição podemos interpretar o elemento de matriz $\langle\Psi|A|\Phi\rangle$ como sendo dado pela ação do operador A no vetor $|\Phi\rangle$ seguida pela aplicação da função $\langle\Psi|$ ao resultado obtido, o que nos fornece como resultado um número complexo.

Há duas propriedades interessantes dos bras:

1. Se o estado $|\Psi\rangle$ for uma combinação linear $|\Psi\rangle = c_1|\Psi_1\rangle + c_1|\Psi_2\rangle$, onde $c_{1(2)}$ são constantes complexas, então

$$\langle\Psi| = c_1^*\langle\Psi_1| + c_2^*\langle\Psi_2| \tag{5.37}$$

   já que o produto escalar é anti-linear no primeiro argumento.

2. O bra associado ao vetor $|\Psi\rangle = A|\Phi\rangle$, onde A é um operador, é dado por

$$\langle\Psi| = \langle\Phi|A^\dagger \ . \tag{5.38}$$

   Para mostrarmos isto, basta escrever a ação desta função utilizando a notação que adotamos anteriormente e então passar o resultado para a notação de Dirac. De fato, o produto escalar de $|\Psi\rangle$ com qualquer vetor $|X\rangle$ é dado por

$$\langle\Psi|X\rangle = \langle A\Phi|X\rangle = \langle\Phi|A^\dagger X\rangle \to \langle\Phi|A^\dagger|X\rangle \ . \tag{5.39}$$

   O resultado segue do fato do vetor $|X\rangle$ ser arbitrário.

5.7.1 Operadores de projeção

Visando simplificar a notação, consideremos um espaço vetorial V de dimensão finita e uma base ortonormal $\{|i\rangle\}$. Na notação de Dirac o operador que projeta um vetor $|\Psi\rangle$ na direção $|k\rangle$ é dado por[4]

$$P_k = |k\rangle\langle k| \tag{5.40}$$

uma vez que

$$P_k|\Psi\rangle = |k\rangle\langle k|\Psi\rangle$$

é a projeção de $|\Psi\rangle$ na direção $|k\rangle$.

Na notação de Dirac a expansão de um vetor arbitrário $|\Psi\rangle$ na base $\{|i\rangle\}$, expressão (5.25), é dada por

$$|\Psi\rangle = \sum_i \langle i|\Psi\rangle|i\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\Psi\rangle = \sum_i P_i|\Psi\rangle \quad . \tag{5.41}$$

Podemos inferir da expressão acima que

$$\sum_i P_i = \sum_i |i\rangle\langle i| = \mathbb{1} \quad \text{(operador identidade)} \quad . \tag{5.42}$$

Este resultado é intuitivo já que se projetarmos em todas as direções e somarmos os resultados devemos recuperar o vetor inicial.

5.7.2 Elementos de matriz de operadores

Consideremos um espaço vetorial de dimensão finita e uma base ortonormal $\{|i\rangle\}$. Na notação de Dirac temos que os elementos de matriz de um operador O são dados por, vide (5.6),

$$O|i\rangle = \sum_j O_{ji}|j\rangle \quad , \tag{5.43}$$

onde

$$O_{ji} = \langle j|O|i\rangle \quad , \tag{5.44}$$

já que a base é ortonormal. Portanto, a obtenção dos elementos de matriz é bastante direta no caso da base ser ortonormal.

[4]Verifique que P_k leva vetores em vetores.

Podemos reobter (5.8) utilizando uma base ortonormal e a notação de Dirac:

$$O|\Psi\rangle = \mathbb{1}O\mathbb{1}\Psi = \left(\sum_i |i\rangle\langle i|\right) O \left(\sum_j |j\rangle\langle j|\right) |\Psi\rangle = \sum_{ij} |i\rangle \, \langle i|O|j\rangle \, \langle j|\Psi\rangle \tag{5.45}$$

logo os coeficientes da expansão do vetor $O|\Psi\rangle$ na base adotada são dados por

$$\sum_j \langle i|O|j\rangle \, \langle j|\Psi\rangle \ , \tag{5.46}$$

reproduzindo (5.8) uma vez que $\langle j|\Psi\rangle$ são os coeficientes da expansão de $|\Psi\rangle$ e os elementos de matriz de O são dados por (5.44).

5.8 Postulados da Mecânica Quântica

Vamos agora expressar os postulados da Mecânica Quântica utilizando a linguagem da Álgebra Linear. Isto não só permite entender melhor os postulados apresentados nos capítulos anteriores, mas também serve para generalizar os conceitos introduzidos.

5.8.1 Postulado I

O estado do sistema do sistema é completamente especificado por um elemento de um espaço vetorial $|\Psi\rangle$ que possui um produto escalar, *i.e.* **um estado é um vetor.**

No enunciado anterior, utilizando a representação das coordenadas, os vetores eram dados pelas funções de onda de quadrado integrável $\Psi(\mathbf{x}, t)$. Alternativamente, poderíamos também descrever este espaço vetorial utilizando a representação dos momentos, na qual os estados são dados pelas funções de onda $\Phi(p)$.

O fato do conjunto dos estados de um sistema formar um espaço vetorial é uma conseqüência do *princípio da superposição* *i.e.* do fato de que se $|\Psi_1\rangle$ e $|\Psi_2\rangle$ são estados, então $\alpha|\Psi_1\rangle + \beta|\Psi_2\rangle$, onde α e β são constantes complexas, também o é.

Observação: Existem sistemas na natureza que não possuem análogos clássicos. Nestes casos devemos escolher também qual é o espaço vetorial no qual os nossos modelos estão definidos.

5.8.2 Postulado II

As variáveis dinâmicas (A) são representadas por *operadores lineares e hermitianos* **($\mathbf{A_{op}}$), sendo que médias da variável dinâmica A são dadas por**

$$\langle \mathbf{A} \rangle \equiv \langle \mathbf{\Psi} | \mathbf{A_{op}} | \mathbf{\Psi} \rangle \ , \tag{5.47}$$

onde o estado $|\mathbf{\Psi}\rangle$ deve ser normalizado segundo $\langle \mathbf{\Psi} | \mathbf{\Psi} \rangle = \mathbf{1}$. [5] O fato de A_{op} ser hermitiano garante, como foi demonstrado, que as médias são números reais.

Na representação das coordenadas, por exemplo, temos que

$$\langle A \rangle \equiv \int d^3\mathbf{x} \ \Psi^*(\mathbf{x}, t) \ A_{op} \ \Psi(\mathbf{x}, t) \ . \tag{5.48}$$

Note que faz parte da definição do modelo a escolha dos operadores que representam os observáveis físicos. Caso a variável dinâmica A possua uma expressão clássica $A_{cl}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, somos naturalmente conduzidos a escolher, a menos de ambigüidades de ordenamento, $A_{op} = A_{cl}(\mathbf{x}, \frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{x}})$.

Para interpretarmos o significado dos autovalores a_n de um operador hermitiano A_{op}, bem como os coeficientes da expansão (5.24) devemos calcular a função característica da distribuição de probabilidades do observável A. Deixamos como um exercício para o leitor mostrar que

$$\langle e^{i\eta A} \rangle = \sum_n |c_{a_n}|^2 e^{i\eta a_n} + \int da_\xi |c_{a_\xi}|^2 e^{i\eta a_\xi} \tag{5.49}$$

o que nos permite concluir que

a. Medidas precisas (ideais) da variável dinâmica A podem fornecer como resultado apenas os autovalores a do operador A_{op} ($A_{op}|a\rangle = a|a\rangle$). Novamente, o fato de A_{op} ser hermitiano garante que seus autovalores são reais.

[5] Poderíamos evitar esta restrição postulando que $\langle A \rangle \equiv \langle \Psi | A_{op} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$.

b. A probabilidade de uma medida ideal fornecer como resultado a_n (do espectro discreto) é dada por $|c_{a_n}|^2$, onde c_{a_n} é o coeficiente da expansão da estado $|\Psi\rangle$ na base dos autovetores de A_{op}, normalizada segundo (5.21)–(5.22), *i.e.*

$$c_{a_n} = \langle v_{a_n}|\Psi\rangle$$

c. Analogamente, $|c_{a_\xi}|^2$ é a densidade de probabilidade de uma medida fornecer como resultado a_ξ, que é um autovalor do contínuo. Como um exemplo dos $|c_{a_\xi}|^2$ representando uma densidade de probabilidade, é bom lembrar que mostramos anteriormente que $\phi(\mathbf{p})$ definida através de

$$\Psi(\mathbf{x},t) = \int d^3\mathbf{p}\ \phi(\mathbf{p})\frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$$

pode ser interpretada como uma densidade de probabilidade no espaço dos momentos. Note que na expressão acima $\frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}/\hbar}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$ é exatamente uma autofunção devidamente normalizada do operador momento.

5.8.3 Postulado III

A evolução temporal do estado do sistema é dada pela equação de Schrödinger

$$\mathbf{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \mathbf{t}}|\mathbf{\Psi}\rangle = \mathbf{H_{op}}|\mathbf{\Psi}\rangle \ , \tag{5.50}$$

onde $\mathbf{H_{op}}$ é o operador hamiltoniana do sistema.

Nunca é demais lembrar que a equação de Schrödinger é determinística, *i.e.* o estado em qualquer instante está completamente determinado a partir do estado inicial. Mais ainda, a forma da equação de Schrödinger garante a conservação de probabilidade, *i.e.* de $\langle\Psi|\Psi\rangle$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle\Psi|\Psi\rangle &= \left\langle\frac{\partial\Psi}{\partial t}|\Psi\right\rangle + \left\langle\Psi|\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right\rangle \\ &= -\frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|H|\Psi\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|H|\Psi\rangle = 0 \ ,\end{aligned}$$

onde utilizamos que

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\Psi| = -\frac{1}{i\hbar}\langle\Psi|H$$

e que a hamiltoniana é um operador hermitiano.

Conforme vimos anteriormente, podemos escrever uma expressão formal para a solução de (5.50) utilizando a base formada pelos autovetores $|E_n\rangle$ de H. Dada a condição inicial $|\Psi(t=0)\rangle$ para o estado do sistema, podemos expandí-la segundo

$$|\Psi(t=0)\rangle = \sum_n c_n |E_n\rangle \tag{5.51}$$

com $c_n = \langle E_n|\Psi(t=0)\rangle$ quando adotamos a normalização (5.21) para os autovetores de H. A solução da equação de Schrödinger dependente do tempo é, então, dada por

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n \; e^{-i\frac{E_N}{\hbar}t} \; |E_n\rangle \quad . \tag{5.52}$$

Esta de fato é uma solução de (5.50) já que ela é a superposição linear de soluções da forma $e^{-i\frac{E_N}{\hbar}t} \; |E_n\rangle$ bem como satisfaz a condição inicial.

5.8.4 Postulado IV

O único ponto que ainda não tratamos anteriormente é o efeito de medidas sobre um sistema. É "natural" postularmos que

Imediatamente após uma medida ter fornecido como resultado a o estado do sistema passa a ser o autovetor correspondente $|\mathbf{a}\rangle$.

Por exemplo, consideremos um oscilador harmônico unidimensional que no instante $t = 0$ se encontra no estado

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|0\rangle + |1\rangle\right) \;, \tag{5.53}$$

onde $|n\rangle$ é o autovetor correspondendo ao autovalor $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ da hamiltoniana do sistema. Se realizarmos uma medida da energia no instante $t = 0$ a probabilidade do resultado ser E_0 ou E_1 é $\frac{1}{2}$. Suponhamos agora que esta medida teve como resultado E_0. Segundo este postulado o estado do sistema passa a ser $|0\rangle$ em lugar de (5.53) e conseqüentemente qualquer medida da energia em instantes de tempo $t > 0$ fornecerá sempre no resultado E_0.

5.9 Precisão de medidas

Como uma aplicação do formalismo acima desenvolvido vamos deduzir as relações de incerteza. Suponhamos que desejamos medir simultaneamente dois observáveis, os quais estão associados aos operadores A e B tais que

$$[A, B] = iC \ . \tag{5.54}$$

O operador C acima definido é hermitiano; mostre este fato. As variâncias ("quadrado dos erros") nas medidas de A e B são respectivamente dadas por

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \langle\Psi|\,(A - \langle A\rangle)^2\,|\Psi\rangle \ , & (5.55)\\ (\Delta B)^2 &= \langle\Psi|\,(B - \langle B\rangle)^2\,|\Psi\rangle \ , & (5.56) \end{aligned}$$

onde $|\Psi\rangle$ é o estado do sistema e $\langle A\rangle$ ($\langle B\rangle$) é o valor médio de A (B) neste estado. Para obtermos as relações de incerteza partimos do fato que o módulo ao quadrado de

$$|\Phi\rangle = [A - \langle A\rangle + i\lambda(B - \langle B\rangle)]\,|\Psi\rangle$$

é maior ou igual a zero, *i.e.*

$$\langle\Psi|\,[A - \langle A\rangle - i\lambda(B - \langle B\rangle)]\,[A - \langle A\rangle + i\lambda(B - \langle B\rangle)]\,|\Psi\rangle \geq 0 \ . \tag{5.57}$$

Note que a desigualdade vale para qualquer valor da constante real λ. Esta expressão pode ser transformada em

$$\langle\Psi|\,(A - \langle A\rangle)^2\,|\Psi\rangle + \lambda^2\langle\Psi|\,(B - \langle B\rangle)^2\,|\Psi\rangle - \lambda\langle\Psi|C|\Psi\rangle \geq 0 \ , \tag{5.58}$$

onde usamos que A e B são hermitianos e que seu comutador é iC. A igualdade vale para qualquer λ e em particular para o valor de λ que torna esta expressão mínima, o qual é dado por

$$\lambda = \frac{\langle\Psi|C|\Psi\rangle}{2\langle\Psi|\,(B - \langle B\rangle)^2\,|\Psi\rangle} \ . \tag{5.59}$$

Substituindo-se (5.59) em (5.58), e usando a definição das variâncias de A e B obtemos que

$$(\Delta A)^2\,(\Delta B)^2 \geq \left(\frac{1}{2}\langle\Psi|C|\Psi\rangle\right)^2 \ . \tag{5.60}$$

No caso particular de $A = p$ e $B = x$, temos que

$$\Delta p \; \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \; . \tag{5.61}$$

A partir da relação (5.57) e das propriedades do produto escalar, podemos ver que a igualdade é alcançada para os estados tais que

$$[A - \langle A \rangle + i\lambda(B - \langle B \rangle)] \, |\Psi\rangle = 0 \; , \tag{5.62}$$

qualquer que seja λ. Por exemplo, para $A = x$ e $B = p$ resolvendo a Eq. (5.62) obtemos que

$$|\Psi\rangle = \Psi(x) = \left[2\pi(\Delta x)^2\right]^{-1/4} \exp\left[-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{4(\Delta x)^2} + \frac{i\langle p \rangle x}{\hbar}\right] \; , \tag{5.63}$$

onde eliminamos λ em favor de Δx.

A relação de incerteza (5.60) implica que é possível medir ao menos A ou B com precisão absoluta se o comutador destes operadores for nulo. Mas será que podemos medir estes dois observáveis simultaneamente com precisão absoluta quando $C = 0$? E se isto for possível para qual classe de estados isto ocorre? Para responder estas questões devemos inicialmente lembrar que uma medida de um observável tem incerteza nula se e somente o estado for um autovetor deste observável. Logo, estas questões são equivalentes a procurarmos um conjunto de autovetores *simultâneos* de A e B.

Teorema

Podemos medir com precisão absoluta simultaneamente dois observáveis A e B se e somente se $[A, B] = 0$.

De fato, se a e B são medidos simultaneamente com precisão absoluta então os autovetores de A são também autovetores de B e vice–versa.

$$A\phi_{ab} = a\phi_{ab} \tag{5.64}$$
$$B\phi_{ab} = b\phi_{ab} \tag{5.65}$$

Logo, temos que

$$[A, B]\phi_{ab} = (AB - BA)\phi_{ab} = (ab - ba)\phi_{ab} = 0\ . \tag{5.66}$$

Como $\{\phi_{ab}\}$ forma uma base temos que $[A, B] = 0$. Mostremos agora que a relação inversa também é verdadeira. Para tanto consideremos os autovetores de B

$$B\phi_b^{(j)} = b\phi_b^{(j)} \quad \text{com} \quad j = 1, \dots, N \tag{5.67}$$

os quais podem ter um degenerescência N. Para os autovetores não degenerados de B temos que

$$B(A\phi_b^{(1)}) = A(B\phi_b^{(1)}) = b(A\phi_b^{(1)})\ , \tag{5.68}$$

onde utilizamos que A e B comutam. Como o autovetor $\phi_b^{(1)}$ é não degenerado temos que

$$A\phi_b^{(1)} = a\phi_b^{(1)} \tag{5.69}$$

onde a constante de proporcionalidade nada mais é do que o autovalor de a associado a este estado. Portanto, só nos resta mostrar que podemos sempre escolher os autovetores degenerados tais que estes também sejam autovetores de A. Para tanto basta notar que o operador A restrito ao sub-espaço gerado pelos $\{\phi_b^{(j)}\}$ é hermitiano e portanto exibe uma base de autovetores deste espaço.

$$A\bar{\phi}_b^a = a\bar{\phi}_b^a \tag{5.70}$$

Uma vez que $\{\phi_b^{(j)}\}$ gera este sub-espaço temos que

$$\bar{\phi}_b^a = \sum_{j=1}^{N} d_j^a \phi_b^{(j)}\ . \tag{5.71}$$

Como $\bar{\phi}_b^a$ é uma superposição de autovetores de B com o mesmo autovalor b, então $\bar{\phi}_b^a$ também é um autovetor de B. Logo, os estados $\bar{\phi}_b^a$ são autovetores de A e B completando a prova.

5.10 Sistema de dois níveis

Ilustraremos agora o formalismo da Mecânica Quântica considerando sistemas cujo espaço vetorial é de dimensão dois, os quais são os mais simples possíveis e não triviais. Isto permitirá que foquemos nossa atenção nas bases da Mecânica Quântica sem termos que tratar de assuntos técnicos. Apesar de toda a simplicidade dos sitemas de dois níveis existem muitos fenômenos na natureza que são bem descritos por estes. Por exemplo,

- *Polarização dos fótons:* a radiação eletromagnética possui dois graus de liberdade independentes no tratamento clássico do eletromagnetismo. No tratamento quântico, o fóton, que é uma partícula, apresenta dois estados de polarização dadas sua freqüência e sua direção de propagação.

- *Spin do elétron:* o momento angular intrínseco (ou spin) do elétron também é descrito por um sistema com dois estados independentes. Trataremos este caso em detalhe mais adiante no capítulo 11.

- *Molécula de amônia:* muitas vezes simplificamos o estudo de sistemas complexos considerando apenas a parte do seu espaço de Hilbert que dá a contribuição mais importante para o fenômeno que desejamos analisar. Em geral, os níveis de energia da molécula de amônia NH_3 são bastante complexos. Há, contudo, situações em que é suficiente considerar apenas o estado fundamental e o primeiro estado excitado já que a diferença de energia entre estes estados ($\simeq 0.1$ eV) é muito menor que a diferença de energia entre o estado fundamental e os demais estados excitados.

- *Oscilações de neutrinos:* em Física de Partícula a oscilação de neutrinos pode ser descrita utilizando-se um sistema de dois níveis.

5.10.1 Estados e operadores

Consideremos um sistema descrito por um espaço vetorial de dimensão dois. Dada uma base ortonormal $\{|\psi_1\rangle\ ,\ |\psi_2\rangle\}$, a representação matricial desta base é

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad &, \quad |\psi_2\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \langle\psi_1| \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \quad &, \quad \langle\psi_2| \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{5.72}$$

enquanto um estado qualquer $|\Psi\rangle$ pode ser escrito como

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle \quad \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \\ \langle\Psi| &= \alpha^*\langle\psi_1| + \beta^*\langle\psi_2| \quad \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \alpha^* & \beta^* \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{5.73}$$

onde α e β são números complexos. Impondo que $|\Psi\rangle$ esteja normalizado, *i.e.* $\langle\Psi|\Psi\rangle = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$, temos que $|\alpha|^2$ ($|\beta|^2$) é a probabilidade de $|\Psi\rangle$ ser encontrado no estado $|\psi_{1(2)}\rangle$.

Operadores lineares neste espaço são representados por matrizes complexas 2×2, logo, a forma geral de um operador linear O é

$$O = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix} \tag{5.74}$$

onde α, β, γ e δ são números complexos. No caso do operador ser hermitiano, a matriz que o representa deve igual a sua transposta complexa conjugada, implicando que α e δ devem ser reais bem como $\gamma = \beta^*$.

É conveniente definir três matrizes hermitianas σ_i, chamadas matrizes de Pauli, as quais são dadas por

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \tag{5.75}$$

Note que $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são autovetores de σ_3 com autovalores $+1$ e -1 respectivamente. Qualquer operador hermitiano A pode ser expresso em termos das matrizes de Pauli e da matriz identidade $\mathbb{1}$ como

$$A = a_0\, \mathbb{1} + a_1\, \sigma_1 + a_2\, \sigma_2 + a_3\, \sigma_3 \ , \tag{5.76}$$

onde as constantes a_i são reais.[6]

[6]Mostre que isso é verdade!

5.10.2 Evolução temporal

A representação matricial da equação de Scrödinger (5.50) para um sistema de dois níveis é dada por

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle = H_{op}|\Psi\rangle \quad \Leftrightarrow \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{pmatrix} = H\begin{pmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{pmatrix} \tag{5.77}$$

onde H é a matriz hermitiana 2×2 que representa a hamiltoniana do sistema. Se H for independente do tempo podemos utilizar a solução formal (5.52) para obter a evolução temporal do sistema. Para tanto devemos inicialmente calcular os autovalores e autovetores de H. Visando simplificar a álgebra consideremos o caso em que a hamiltoniana do sistema é dada por

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & \Delta \\ \Delta & E_0 \end{pmatrix} \quad , \tag{5.78}$$

onde E_0 and Δ são reais.

O primeiro passo para obter a evolução temporal do sistema utilizando (5.52) é calcular os autovalores e autovetores de H. No caso em questão estes são dados por

$$\begin{aligned} E_1 = E_0 + \Delta \quad &\Leftrightarrow \quad |E_1\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ E_2 = E_0 - \Delta \quad &\Leftrightarrow \quad |E_2\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{5.79}$$

Note que os vetores da base $\{|\psi_i\rangle\}$ não são autovetores de H exceto para $\Delta = 0$.

A seguir expandimos um estado inicial genérico

$$|\Psi(t=0)\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \tag{5.80}$$

em termos dos $|E_n\rangle$, resultando em

$$|\Psi(t=0)\rangle = \frac{\alpha+\beta}{\sqrt{2}}\,|E_1\rangle + \frac{\alpha-\beta}{\sqrt{2}}\,|E_2\rangle \quad . \tag{5.81}$$

Finalmente a evolução temporal do sistema é dada por

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{\alpha+\beta}{\sqrt{2}}\; e^{-i\frac{E_1}{\hbar}t}\;|E_1\rangle + \frac{\alpha-\beta}{\sqrt{2}}\; e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t}\;|E_2\rangle \quad . \tag{5.82}$$

Trabalhando esta expressão segue que

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t}\;\begin{pmatrix} \alpha\cos\left(\frac{\Delta t}{\hbar}\right) - i\beta\sin\left(\frac{\Delta t}{\hbar}\right) \\ \beta\cos\left(\frac{\Delta t}{\hbar}\right) - i\alpha\sin\left(\frac{\Delta t}{\hbar}\right) \end{pmatrix} \quad . \tag{5.83}$$

5.11 Leitura adicional

Sugerimos aos interessados em aprofundar os seus conhecimentos as seguintes leituras:

- Capítulo 3 do Griffiths (Introduction to Quantum Mechanics) que apresenta de maneira pedestre o material deste capítulo.
- Capítulo VII do Messiah (Mécanique Quantique) que possui um tratamento mais avançados dos tópicos aqui tratados. Sugerimos fortemente esta leitura.