Estrutura geral da Mecânica Quântica

Neste capítulo desenvolveremos o formalismo da Mecânica Quântica. Terminologia, notação e base matemática necessária para descrever a estrutura da teoria e que permite estender a interpretação estatística para qualquer observável. No desenvolvimento do formalismo enunciaremos os princípios fundamentais da Mecânica Quântica e discutiremos os conceitos necessários para entendê-los.

1 Postulados da Mecânica Quântica

Postulado 1 *O estado do sistema é representado por um vetor num espaço vetorial complexo munido de um produto escalar hermiteano, o espaço de vetores de estado.*

Notação: vetor de estado, $|\psi\rangle$.
Produto escalar de dois vetores: $|\phi\rangle$ e $|\psi\rangle$, $\langle\phi|\psi\rangle$.

Postulado 2 (Generalização da hipótese estatística) *Os observáveis são representados por operadores hermiteanos. O resultado da medida de um observável $\hat{A}$ é um dos seus autovalores. A probabilidade de acharmos o valor a_i numa medida de $\hat{A}$, se o sistema está no estado $|\psi\rangle$, é o módulo ao quadrado do produto escalar de $|\psi\rangle$ com o autovetor de $\hat{A}$ com autovalor a_i,*

$$p(a_i, \psi) = |\langle a_i|\psi\rangle|^2,$$

$$\hat{A}|a_i\rangle = a_i|a_i\rangle.$$

Postulado 3 (Redução do pacote de onda) *Se numa medida do observável $\hat{A}$ acharmos o valor a_i, o sistema muda de um modo abrupto para o auto-estado de $\hat{A}$ com esse autovalor.*
Caso particular: *se o sistema está num auto-estado do observável $\hat{A}$ de autovalor a_i, numa medida desse observável acharemos a_i com certeza e o estado do sistema não muda.*

2 Espaço dos vetores de estado

Vamos retomar o enunciado do postulado 1.

O estado do sistema é representado por um vetor num espaço vetorial complexo munido de um produto escalar hermiteano, o espaço de vetores de estado.
Observação sobre notação: vamos adotar uma notação para os vetores de estado devido a Dirac, $|\alpha\rangle$, onde α é o rótulo identificador do vetor de estado.

Um espaço vetorial consiste de um conjunto de vetores, $(|\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle, \ldots)$, e um conjunto de escalares $(a, b, c, \ldots)$ onde estão definidas duas operações, adição de vetores e multiplicação por um escalar.

- **Adição de vetores:** A soma de dois vetores é outro vetor,

  $$|\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\gamma\rangle.$$

  A adição de dois vetores é *comutativa*,

  $$|\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\beta\rangle + |\alpha\rangle,$$

e *associativa*,

$$|\alpha\rangle + (|\beta\rangle + |\gamma\rangle) = (|\alpha\rangle + |\beta\rangle) + |\gamma\rangle.$$

Existe um vetor nulo $|\otimes\rangle$ tal que

$$|\alpha\rangle + |\otimes\rangle = |\alpha\rangle$$

para qualquer $|\alpha\rangle$.
Para qualquer vetor $|\alpha\rangle$, existe um vetor que é o seu inverso tal que

$$|\alpha\rangle + |-\alpha\rangle = |\otimes\rangle.$$

- **Multiplicação por um escalar:** A multiplicação de um vetor por um escalar é outro vetor,

  $$a|\alpha\rangle = |\gamma\rangle.$$

  A multiplicação por um escalar é *distributiva* com respeito à adição de vetores,

  $$a(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) = a|\alpha\rangle + a|\beta\rangle,$$

  e com respeito à adição de escalares,

  $$(a+b)|\alpha\rangle = a|\alpha\rangle + b|\alpha\rangle.$$

  É *associativa* com respeito à multiplicação de escalares,

  $$a(b|\alpha\rangle) = (ab)|\alpha\rangle.$$

2.1 Produto Escalar

O espaço de vetores de estado é munido de um produto escalar hermiteano.
O produto escalar é uma operação que associa a todo par de vetores,$|\alpha\rangle, |\beta\rangle$, um número complexo denotado pelo símbolo $\langle\beta|\alpha\rangle$, satisfazendo as seguintes propiedades :
a) $\langle\beta|\alpha\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle^*$
b) $\langle\alpha|(|\beta\rangle + |\gamma\rangle) = \langle\alpha|\beta\rangle + \langle\alpha|\gamma\rangle$
c) $\langle\alpha|c\beta\rangle = c\langle\alpha|\beta\rangle$
d) $\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\alpha|\alpha\rangle^* \geq 0, \langle\alpha|\alpha\rangle = 0$ se e somente se $|\alpha\rangle = |\otimes\rangle$
Das propiedades a) e c) segue que $\langle c\alpha|\beta\rangle = c^*\langle\alpha|\beta\rangle$
E das propiedades a) e b) segue que $(\langle b\beta| + \langle c\gamma\rangle)|\alpha\rangle = b^*\langle\beta|\alpha\rangle + c^*\langle\gamma|\alpha\rangle$

Exercício 1:
a) Deduza a **desigualdade de Schwarz**:

$$|\langle\alpha|\beta\rangle|^2 \leq \langle\alpha|\alpha\rangle\langle\beta|\beta\rangle.$$

b) Deduza a **desigualdade triangular**:

$$||\alpha + \beta|| \leq ||\alpha|| + ||\beta||$$

2.2 Base no espaço dos vetores de estado

Um dado vetor $|\chi\rangle$ é *linearmente independente* do conjunto de vetores $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, |\gamma\rangle, \ldots$ se ele não pode ser escrito como uma combinação linear desses vetores,

$$|\chi\rangle \neq a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle + c|\gamma\rangle + \ldots$$

Um conjunto de vetores é linearmente independente se cada um deles é independente do resto. Um tal conjunto define uma *base* no espaço vetorial se qualquer vetor puder ser escrito como uma combinação linear dos vetores do conjunto ,

$$|\alpha\rangle = a_1|\phi_1\rangle + a_2|\phi_2\rangle + \ldots + a_n|\phi_n\rangle$$

O número de vetores da base define a dimensão do espaço vetorial.A dimensão pode ser finita, enumerável infinita, não-enumerável infinita.
A *norma* de um vetor é definida como:

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

Se $\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$ o vetor $|\alpha\rangle$ é normalizado. Se $\langle\alpha|\beta\rangle = 0$ os vetores são ortogonais. Numa base ortonormal os vetores da base são ortogonais e normalizados.

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$$

Com respeito a uma dada base, qualquer vetor pode ser expresso como uma combinação linear dos vetores da base,

$$|\alpha\rangle = \sum_k a_k|\phi_k\rangle.$$

Os coeficientes da expansão , a_k, que são as componentes do vetor $|\alpha\rangle$ na direção dos vetores da base,são dados pelo produto escalar do vetor $|\alpha\rangle$ com cada vetor da base,

$$a_k = \langle\phi_k|\alpha\rangle$$

Exercício 2: Mostre que $a_k = \langle\phi_k|\alpha\rangle$.

Veja que

$$\langle\phi_k|\alpha\rangle = \sum_i a_i\langle\phi_k|\phi_i\rangle = \sum_i a_i\delta_{ki} = a_k.$$

Assim, temos que

$$|\alpha\rangle = \sum_k |\phi_k\rangle\langle\phi_k|\alpha\rangle.$$

Exercício 3: Mostre que o produto escalar de dois vetores pode ser escrito em termos de suas componentes numa dada base ortonormal como

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \sum_i a_i^* b_i.$$

O dado é a expansão dos vetores $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ numa base ortonormal

$$|\alpha\rangle = \sum_i a_i|\phi_i\rangle$$

$$|\beta\rangle = \sum_i b_i|\phi_i\rangle$$

Calculando explicitamente o produto escalar:

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \sum_i b_i\langle\alpha|\phi_i\rangle = \sum_i b_i\langle\phi_i|\alpha\rangle^*$$

e levando em conta que $\langle\phi_i|\alpha\rangle = a_i$ concluímos que:

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \sum_i a_i^* b_i.$$

3 Operadores Lineares

Operadores são objetos que transformam um vetor em outro vetor,

$$\hat{T}|\alpha\rangle = |\hat{T}\alpha\rangle = |\beta\rangle.$$

Um operador é *linear* se vale a propriedade

$$\begin{aligned} \hat{T}(a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle) &= a\hat{T}|\alpha\rangle + b\hat{T}|\beta\rangle \\ &= a|\hat{T}\alpha\rangle + b|\hat{T}\beta\rangle \end{aligned}$$

para quaisquer vetores $|\alpha\rangle$ e $\beta\rangle$ e quaisquer escalares a e b.

A soma e o produto de operadores lineares pode ser definida de forma natural através das relações:

$$\begin{aligned} (\hat{X} + \hat{Y})|\alpha\rangle &= \hat{X}|\alpha\rangle + \hat{Y}|\alpha\rangle, \\ (\hat{X}\hat{Y})|\alpha\rangle &= \hat{X}(\hat{Y}|\alpha\rangle). \end{aligned}$$

A soma de operadores é *comutativa* e *associativa*:

$$\begin{aligned} \hat{X} + \hat{Y} &= \hat{Y} + \hat{X}, \\ \hat{X} + (\hat{Y} + \hat{Z}) &= (\hat{X} + \hat{Y}) + \hat{Z}. \end{aligned}$$

O produto de operadores em geral é *não-comutativo*

$$\hat{X}\hat{Y} \neq \hat{Y}\hat{X}$$

mas é *associativo*

$$\hat{X}(\hat{Y}\hat{Z}) = (\hat{X}\hat{Y})\hat{Z}.$$

A ação de um operador em qualquer vetor $|\alpha\rangle$ está determinada se sabemos sua ação nos vetores de uma base no espaço dos vetores de estado:

$$\begin{aligned} \hat{T}|\phi_1\rangle &= T_{11}|\phi_1\rangle + T_{22}|\phi_2\rangle + \ldots + T_{n1}|\phi_n\rangle \\ &\vdots \\ \hat{T}|\phi_n\rangle &= T_{1n}|\phi_1\rangle + T_{2n}|\phi_2\rangle + \ldots + T_{nn}|\phi_n\rangle, \end{aligned}$$

ou seja,

$$\hat{T}|\phi_i\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle T_{ji}$$

onde

$$T_{ji} = \langle\phi_j|\hat{T}|\phi_i\rangle.$$

Se $|\alpha'\rangle$ é o vetor de estado transformado pela ação do operador $\hat{T}$ no vetor $|\alpha\rangle$

$$|\alpha'\rangle = \hat{T}|\alpha\rangle$$

vamos mostrar que os T_{ij} relaciona os coeficientes da expansão desses vetores na base $\{|\phi_i\rangle\}$.

$$|\alpha\rangle = \sum_i a_i|\phi_i\rangle$$

$$|\alpha'\rangle = \sum_i a'_i|\phi_i\rangle.$$

Veja que

$$\hat{T}|\alpha\rangle = \sum_i a_i \hat{T}|\phi_i\rangle = \sum_{i,j} |\phi_j\rangle T_{ji} a_i$$

Comparando

$$|\alpha'\rangle = \sum_j a'_j |\phi_j\rangle = \sum_{i,j} |\phi_j\rangle T_{ji} a_i.$$

temos que

$$a'_j = \sum_i T_{ji} a_i.$$

ou, em forma matricial,

$$a' = Ta$$

Assim vemos que a matriz T transforma um vetor de componentes $(a_1, a_2, \ldots)$ num de componentes $(a'_1, a'_2, \ldots)$. Concluindo,fixamos os vetores dando os coeficientes de sua expansão numa base ortonormal.No caso de operadores, determinando sua ação nos vetores de uma base ortonormal.
Formalizando as observações acima vamos associar a cada vetor $|\alpha\rangle$ uma matriz coluna cujos elementos são o conjunto ordenado dos coeficientes da expansão de $|\alpha\rangle$ numa dada base ortonormal , $|\phi_i\rangle$. Essa matriz coluna é a representação do vetor $|\alpha\rangle$ na base $|\phi_i\rangle$.
Do mesmo modo, a cada operador vamos associar uma matriz cujos elementos são determinados pela ação do operador nos vetores de uma dada base ortonormal.Essa matriz é a representação do operador na base $|\phi_i\rangle$.
Assim, dada uma base, temos:

$$|\alpha\rangle \leftrightarrow \alpha^T = (a_1, a_2, \ldots, a_n),$$

e

$$\hat{T} \longleftrightarrow T = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & \cdots & T_{1n} \\ T_{21} & T_{22} & \cdots & T_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ T_{1n} & T_{2n} & \cdots & T_{nn} \end{pmatrix}.$$

Exercício 4: Seja $\hat{Z}$ o produto de dois operadores

$$\hat{Z} = \hat{Y}\hat{X}$$

Mostre que a matriz que representa $\hat{Z}$ numa dada base ortonormal,é o produto das matrizes que representam $\hat{X} e \hat{Y}$ nessa mesma base.

Seja

$$\hat{X}|\phi_j\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle X_{i,j}$$

$$\hat{Y}|\phi_j\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle Y_{i,j}$$

Então

$$\hat{X}|\phi_j\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle X_{i,j}$$

e

$$\hat{Y}\hat{X}|\phi_j\rangle = \sum_i \hat{Y}|\phi_i\rangle X_{i,j} = \sum_{i,k} |\phi_k\rangle Y_{k,i} X_{i,j}$$

Mas,

$$\hat{Z}|\phi_i\rangle = \sum_k |\phi_k\rangle Z_{k,i}$$

Comparando , temos que,

$$Z_{k,i} = \sum_j Y_{k,j} X_{j,I}$$

ou

$$Z = YX$$

3.1 Operadores hermiteanos. Operadores unitários

Na formulação da Mecânica Quântica se destacam duas classes de operadores lineares, operadores hermiteanos e operadores unitários. Para estabelecer as propriedades desses operadores, vamos associar a cada operador $\hat{T}$, um outro operador $\hat{T}^\dagger$, denominado de operador hermiteano conjugado de $\hat{T}$, onde $\hat{T}^\dagger$ é definido pela relação,

$$\langle\alpha|\hat{T}^\dagger|\beta\rangle = \langle\beta|\hat{T}|\alpha\rangle^*.$$

Como consequência dessa relação, a matriz que representa $\hat{T}^\dagger$ numa dada base é a transposta complexa conjugada da matriz que representa $\hat{T}$,

$$T^\dagger_{ij} = T^*_{ji}.$$

Em outras palavras a matriz que representa $\hat{T}^\dagger$ é a matriz hermiteana conjugada da matriz que representa $\hat{T}$.

Operadores hermiteanos são iguais aos seus hermiteanos conjugados

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

Nesse caso a matriz que representa $\hat{T}$ numa dada base é uma matriz hermiteana. Uma matriz hermiteana é igual a sua hermiteana conjugada

$$T_{ij} = T^*_{ji}.$$

Quando existe, o operador inverso do operador $\hat{U}$, $\hat{U}^{-1}$, é definido pela relação

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

onde $\hat{1}$ é o operador unidade. Consequentemente as matrizes que representam esses operadores satisfazem à relação

$$UU^{-1} = U^{-1}U = 1$$

onde 1 é a matriz unidade.

Um operador é unitário se o seu inverso é igual ao seu hermiteano conjugado

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

$$\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{U}\hat{U}^\dagger == \hat{1}.$$

Matrizes cujas inversas são iguais as suas hermiteanas conjugadas são chamadas de matrizes unitárias.

3.2 Mudança de base

Dado um vetor e um operador linear definidos no espaço de vetores de estado, as componentes do vetor e os elementos da matriz que representa o operador linear dependem da escolha da base. Então podemos perguntar como esses números mudam quando consideramos bases diferentes.

Para responder essas questões considere duas bases ortonormais no espaço de vetores de estado: $\{|\psi_i\rangle\}$ e $\{|\phi_i\rangle\}$,

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij},$$

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}.$$

Os vetores das duas bases estão relacionados por uma transformação linear

$$|\psi_i\rangle = \hat{S}|\phi_i\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle S_{ji}$$

onde

$$S_{ji} = \langle\phi_j|\psi_i\rangle = \langle\phi_j|\hat{S}|\phi_i\rangle$$

onde $\hat{S}$ é um operador unitário. Para mostrar essa propriedade vamos calcular $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$:

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij} = \sum_k \langle\psi_i|\phi_k\rangle S_{kj}.$$

Mas

$$\langle\phi_k|\psi_i\rangle = \sum_j \langle\phi_k|\phi_j\rangle S_{ji} = S_{ki}.$$

Como $\langle\psi_i|\phi_k\rangle = \langle\phi_k|\psi_i\rangle^* = S^*_{ki}$ temos que

$$\delta_{ij} = \sum_k S^*_{ki} S_{kj} = \sum_k (S^\dagger)_{ik} S_{kj}$$

ou

$$S^\dagger S = 1$$

garantindo que S é uma matriz unitária. Como a representação de um operador unitário é uma matriz unitária concluímos que o operador que relaciona os vetores de duas bases distintas é um operador unitário.
Note que o fato da transformação ser unitária é uma consequência direta dela ser entre bases ortonormais.

Para responder a pergunta de como as componentes da expansão de um vetor de estado se transformam considere a expansão de um vetor nas duas bases,

$$|\alpha\rangle = \sum_i a_i^{(\phi)} |\phi_i\rangle = \sum_i a_i^{(\psi)} |\psi_i\rangle$$

onde $a_i^{(\phi)}$ significa o coeficiente da expansão de $|\alpha\rangle$ na base $\{|\phi_i\rangle\}$, analogamente nos outros casos.

Para determinar como os coeficientes se transformam considere os passos explicitados abaixo

$$a_i^{(\psi)} = \langle\psi_i|\alpha\rangle = \sum_j \langle\psi_i|\phi_j\rangle a_j^{(\phi)} = \sum_j \langle\phi_j|\psi_i\rangle^* a_j^{(\phi)} = \sum_j S^*_{ji} a_j^{(\phi)}$$

mostrando que

$$a_i^{(\psi)} = \sum_j (S^\dagger)_{ij} a_j^{(\phi)}$$

ou na forma matricial

$$a^{(\psi)} = S^\dagger a^{(\phi)}.$$

A questão agora é como a matriz que representa um operador linear é modificada pela mudança de base. Para isto considere a representação de $\hat{T}$ nas duas bases

$$\hat{T}|\psi_i\rangle = \sum_j |\psi_j\rangle T_{ji}^{(\psi)}$$

e

$$\hat{T}|\phi_i\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle T_{ji}^{(\phi)}.$$

Os passos para determinar como as matrizes se transformam são os seguintes

$$
\begin{aligned}
T_{ji}^{(\psi)} &= \langle\psi_j|\hat{T}|\psi_i\rangle = \sum_k \langle\psi_j|\hat{T}|\phi_k\rangle S_{ki} = \sum_{k,l} \langle\psi_j|\phi_l\rangle T_{lk}^{(\phi)} S_{ki} \\
&= \sum_{k,l} \langle\phi_l|\psi_j\rangle^* T_{lk}^{(\phi)} S_{ki} = \sum_{k,l} S_{lj}^* T_{lk}^{(\phi)} S_{ki}.
\end{aligned}
$$

Após todos esses passos vemos que

$$
T_{ji}^{(\psi)} = \sum_{k,l} S_{jl}^\dagger T_{lk}^{(\phi)} S_{ki}
$$

ou, em termos matriciais

$$
T^{(\psi)} = S^\dagger T^{(\phi)} S
$$

indicando que as matrizes que representam o operador $\hat{T}$ estão relacionadas por uma transformação unitária.