Química Teórica e Estrutural: Aula 3

P.J.S.B. Caridade & U. Miranda

October 26, 2012

Álgebra Linear, Operadores Hermíticos e Postulados da Mecânica Quântica

Pausa! Álgebra linear em 3D

- Um vector em $3D$ pode ser representado conhecendo as suas componentes $a_i (i = 1, 3)$, em relação a um conjunto de vectores unitários mutuamente perpendiculares, $\vec{e}_i$:

$$\vec{a} = a_1\vec{e}_1 + a_2\vec{e}_2 + a_3\vec{e}_3$$

- O conjunto $\vec{e}_i$ designa-se por ***base* de vectores**.
- Em $3D$ esta base diz-se ***completa***, pois qualquer vector pode ser escrito através de uma ***combinação linear*** dos elementos da base.
- Não é única! Qualquer conjunto com três vectores unitários mutuamente pode ser utilizado.
- Para uma base, o vector é especificado completamente pelas três componentes, **uma matriz coluna**:

$$\boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$

Álgebra linear em 3D (cont.)

- Podemos definir produto escalar de dois vectores:

$$\vec{x} \cdot \vec{y} = x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3 = \sum_{i=1}^{3} x_i y_i$$

$$\vec{x} \cdot \vec{x} \equiv |\vec{x}|^2$$

- Admitindo a definição de vector:

$$\vec{x} \cdot \vec{y} = \sum_i \sum_j \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j a_i b_j$$

- Para que sejam iguais temos:

$$\hat{e}_i \cdot \hat{e}_j = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

δ_{ij} é o Delta de Kronecker. Neste caso diz-se que a base de vectores é ***Ortonormal***: (1) São mutuamente perpendiculares, *ortogonais*; (2) têm comprimento unitário, *normalizados*.

Álgebra linear em 3D (cont.)

- Conhecido um vector $\vec{a}$, podemos determinar a componente ao longo de $\vec{e}_j$ através do produto escalar:

$$\vec{e}_j \cdot \vec{a} = \sum_i \vec{e}_j \cdot \vec{e}_i a_i = \sum_i \delta_{ij} a_i = a_j$$

$$\vec{a} = \sum_i \vec{e}_i \vec{e}_i \cdot \vec{a} = \mathbf{1} \cdot \vec{a}$$

  com **1** diáde unitário.

- Seja $\hat{A}$ um operador $\hat{A}\vec{x}$, apenas necessitamos de conhecer a actuação do operador na base de funções. Sabendo que $\hat{A}\vec{e}_i$ é um vector, podemos escrever a combinação linear

$$\hat{A}\vec{e}_i = \sum_{j=1}^{3} \vec{e}_j A_{ji} \qquad i = 1, 2, 3$$

  com $\hat{A}_{ji}$ a componente o vector $\hat{A}\vec{e}_i$ na direcção $\vec{e}_j$. **A** é designada por representação matricial do operador $\hat{A}$, e especifica completamente como o operador actua sobre um vector arbitrário.

Álgebra linear em N – D em espaço complexo

- Consideremos uma base de vectores de dimensão N completa. O vector na notação de Dirac (*ket*) é escrito por

$$|a\rangle = \sum_{i}^{N} |i\rangle a_i$$

- Na base $\{|i\rangle\}$ o vector vem, na forma matricial:

$$\boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix}$$

- a matriz adjunta de $\boldsymbol{a}$ é a matriz linha complexa:

$$\boldsymbol{a}^{\dagger} = (a_1^* a_2^* \ldots a_N^*) = \langle a|$$

com $\langle a|$ o *bra*.

Álgebra linear em $N - D$ em espaço complexo

- O produto escalar é dado por:

$$\langle a \| b \rangle \equiv \langle a | b \rangle = \boldsymbol{a}^{\dagger} \boldsymbol{b} = \sum_{i=1}^{N} a_i^* b_i$$

- A condição de ortornormalidade vem dada por:

$$\langle a | = \sum_i a_i^* \langle i |$$

$$| b \rangle = \sum_j b_j | j \rangle$$

$$\langle a | b \rangle = \sum_{ij} a_i^* \langle i | j \rangle b_j$$

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$$

Álgebra linear em N – D em espaço complexo

- Conhecido o bra ou ket podemos obter as componentes do vector? Partindo de $|a\rangle = \sum_i^N |i\rangle a_i$ e multiplicando pelo bra (esquerda) ou ket (direita):

$$\langle j|a\rangle = \sum_i \langle j|i\rangle a_i = \sum_i \delta_{ji} a_i = a_j$$

$$\langle a|j\rangle = \sum_i a_i^* \langle j|i\rangle = \sum_i \delta_{ji} a_i^* = a_j^*$$

$$|a\rangle = \sum_i |i\rangle a_i = \sum_i |i\rangle\langle i|a\rangle$$

$$\langle a| = \sum_i a_i^* \langle i| = \sum_i \langle a|i\rangle\langle i|$$

$$1 = \sum_i |i\rangle\langle i| \qquad \text{MI}$$

Álgebra linear em $N-D$ em espaço complexo

Se o espaço de vectores for contínuo, *e.g.*, $\boldsymbol{x}$, podemos substituir as somas por integrais:

$$\langle a|b\rangle = \sum_{ij} a_i^* \langle i|j\rangle b_j = \int a(x) b(x) dx$$

Representação matricial de operadores

- Seja $\hat{A}$ um operador. A acção de $\hat{A}$ pode ser caracterizada pela sua acção na base de vectores, dado que $\hat{A}$ é linear. Desde que o conjunto seja completo, podemos escrever:

$$\hat{A}|i\rangle = \sum_j |j\rangle O_{ji} = \sum_j |j\rangle (\mathbf{O})_{ji}$$

Conjunto completo de funções? Exemplo!

- Quando uma função é desconhecida, podemos utilizar o conceito de conjunto completo de funções. LCAO
- Série de Fourier: