Álgebra linear & notação de Dirac

Química Teórica e Estrutural

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

21/10/2013 – 25/10/2013, Aula 4

A reter e saber!

- As observáveis físicas são representadas por operadores.
- Saber álgebra de operadores.
- **Comutadores**: $[\hat{A}, \hat{B}] = AB - BA$. USAR SEMPRE UMA FUNÇÃO.
- Verificar se um operador é linear:

$$\hat{A}[f(x) + g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x)$$
$$\hat{A}[cf(x)] = c\hat{A}f(x)$$

Função própria de um operador

$$\hat{A}f(x) = cf(x) \qquad c = \text{cte.}$$

Matrizes vs funções

- Formulação ondulatória: Schrödinger.
- Formulação matricial: Heinsenberg.

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:

$$\vec{x}\cdot\vec{y} = x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3 = \sum_{i=1}^{3} x_iy_i$$

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

- 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 $\mathbf{1}$ diáde unitário.

Não vamos aprender nada de novo em termos matemáticos: Apenas notação

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 nD 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 nD 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):

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

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

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

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

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

Produto interno e externo

Produto interno

$$\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}^T \boldsymbol{b}$$

$$= \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^{n} a_i b_i$$

Produto externo

$$\boldsymbol{a} \otimes \boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}\boldsymbol{b}^T$$

$$= \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 & b_2 & \cdots & b_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 b_1 & a_1 b_2 & \cdots & a1 b_n \\ a_2 b_1 & a_2 b_2 & \cdots & a1 b_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_n b_1 & a_n b_2 & \cdots & a_n b_n \end{pmatrix}$$

$|\psi\rangle\langle\psi|$ é um operador!

Exercício

O produto externo $\phi\rangle\langle\psi|$ é um operador, logo pode ser representado por uma matriz. Mostre tal afirmação com os vectores:

$$|\phi\rangle = \begin{pmatrix} 2 \\ 3i \\ 4 \end{pmatrix} \qquad |\psi\rangle = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ i \end{pmatrix}$$

Determine $(|\phi\rangle\langle\psi|)(3|\psi\rangle)$

Representação matricial

- Partindo da expressão $\hat{A}|\psi\rangle = |\phi\rangle$ e considerando a base $\{\xi_n\}$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} |\xi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle &= \hat{A}\hat{I}|\psi\rangle \\ &= \hat{A}\sum_n |\xi_n\rangle\langle\xi_n|\psi\rangle \end{aligned}$$

- Multiplicando por $\langle\xi_m|$:

$$\langle\xi_m|\phi\rangle = \sum_n \langle\xi_m|\hat{A}|\xi_n\rangle\langle\xi_n|\psi\rangle$$

- $\langle\xi_m|\phi\rangle$ corresponde à componente ϕ_m:

$$\phi_m = \sum_n A_{mn}\psi_n$$

com $A_{mn} = \langle\xi_m|\hat{A}|\xi_n\rangle$ Representação matricial do operador.

Representação matricial

Considere a base de funções ortonormais $\{|u_i\rangle\}$ e o operador $\hat{A}$ que actua da seguinte forma:

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

Escreva a representação matricial do operador.