CURSUL 5

5.1.1 DERIVAREA OPERATORILOR ÎN RAPORT CU TIMPUL

Ecuația cu valori proprii a energiei

$$\hat{H}\,\psi = E\psi$$

descrie o stare staționară, caracterizată de o anumită valoare E *a energiei totale* a sistemului cuantic sau *o stare energetică instantanee* a acestuia. În timp, stările sistemului cuantic se modifică, modificându-se şi funcțiile de undă ce caracterizează aceste stări. Aceste modificări sunt induse de cauze externe, care stabilesc o dependență de timp a hamiltonienei $\hat{H}$ şi, implicit, o dependență de timp a funcției de undă ψ. *În aceste situații, stările încetează a mai fi staționare*, iar *valorile medii instantanee ale observabilelor dobândesc, în consecință, o dependență de timp*.

Să presupunem că evoluția unui sistem cuantic este descrisă de funcția de undă $\psi(x,t,)$ şi că urmărim să stabilim evoluția (în timp) unei observabile A, descrisă de operatorul $\hat{A}$. Acest demers presupune o analiză a evoluției ***valorii medii*** $\overline{\hat{A}}$ ***a operatorului*** $\hat{A}$ ataşat observabilei A, întrucât *evoluția acestei valori medii stabileşte dependența de timp a valorii medii previzibile pentru observabila* A.

În concluzie, vom efectua o serie de măsurători asupra observabilei A, în starea $\psi(x,t_0)$ a sistemului cuantic la un moment dat t_0. Vom obține o serie de rezultate individuale $a', a'',...$ pentru care vom stabili valoarea medie calculând valoarea medie $\overline{\hat{A}}$ a operatorului $\hat{A}$ în baza formulei

$$\overline{\hat{A}} = \int \psi^*(x,t_0)\,\hat{A}\,\psi(x,t_0)\,dx \tag{5.1}$$

Vom repeta măsurătorile la momentul $t' = t_0 + \Delta t$ şi vom constata că noile valori măsurate diferă de acelea obținute anterior. Pentru a ne asigura că măsurătorile au fost efectuate corect şi că, de fapt, la momentul t' am observat sistemul cuantic descris de $\psi(x,t_0)$ şi nu pe cel care, în urma primelor măsurători, a trecut într-una din stările sale proprii, vom proceda astfel: vom considera sistemul cuantic alcătuit din N microsisteme în starea $\psi(x,t_0)$.

Separăm un număr N' de microsisteme pe care le măsurăm la momentul t_0 şi $N-N'$ microsisteme le vom măsura la momentul t'. Cum operatorul $\hat{A}$ poate depinde el însuşi de timp, rezultatele obținute la a doua măsurare vor evidenția, în general, valori diferite de $a', a'', a''',...,$ etc. Notăm noua valoare medie a lui $\hat{A}$ cu $\overline{\hat{A}(t+\Delta t)}$ şi introducem derivata

$$\frac{d}{dt}\left(\overline{\hat{A}}\right)=\lim_{\Delta t\to 0}\frac{\hat{A}(t_0+\Delta t)-\hat{A}(t_0)}{\Delta t} \tag{5.2}$$

Calculăm această derivată derivând (5.1) în raport cu timpul

$$\frac{d\overline{\hat{A}}}{dt}=\int\psi^*\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\psi dx+\int\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\hat{A}\,\psi dx+\int\psi^*\hat{A}\frac{\partial\psi}{\partial t}dx \tag{5.3}$$

Primul termen al sumei reprezintă valoarea medie a operatorului $\hat{A}$ şi va fi nul când $\hat{A}$ nu depinde explicit de timp. Pentru a discuta şi ceilalți termeni, va fi necesar să analizăm comportarea în timp a funcției de undă $\psi(x,t)$. Să presupunem că la $t=0$ sistemul cuantic se găseşte în starea descrisă de funcția de undă $\psi(x,0)$, unde prin x vom înțelege toate coordonatele particulei la $t=0$, când aceasta se află în starea descrisă de $\psi(x,0)$ şi că intenționăm să efectuăm măsurători asupra sistemului la momentul de timp ulterior $t>0$. Între timp, starea particulei s-a modificat, chiar în absența aparatului de măsură şi va fi descrisă de o nouă funcție de undă $\psi(x,t)$, astfel că după un interval infinitezimal Δt a devenit $\psi(x,\Delta t)$. Dezvoltăm în serie în jurul valorii $t=0$:

$$\psi(x,\Delta t)=\psi(x,0)+\left(\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}\right)_{t=0}\Delta t+...$$

Se poate obține aşadar valoarea $\left(\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}\right)_{t=0}$ din cunoaşterea funcției $\psi(x,0)$.

Vom considera $\left(\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}\right)_{t=0}=\hat{D}(x,0)\psi(x,0)$ în care operatorul $\hat{D}$ reprezintă *operația prin care se obține* $\left(\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}\right)_{t=0}$ din $\psi(x,0)$. Cum Δt a fost ales arbitrar, se poate scrie:

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t}=\hat{D}(x,t)\psi(x,t) \tag{5.4}$$

Forma operatorului $\hat{D}(x,t)$, *numit* ***operator de derivare în raport cu timpul**, nu rezultă din considerentele anterioare şi va trebui postulată*. Acest operator va trebui să fie *liniar* pentru a fi compatibil cu *principiul suprapunerii stărilor* şi nu trebuie să conţină derivate sau integrale ce se efectuează în raport cu timpul.

- Dacă ar conţine derivate de ordinul întâi în raport cu timpul – el însuşi reprezentând derivată în raport cu timpul a funcţiei $\psi(x,t)$ - acest operator nu va fi acceptat.
- Dacă ar conţine derivate de ordinul al doilea, ar necesita nu numai cunoaşterea funcţiei $\psi(x,0)$, ci şi a derivatelor $\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_{t=0}, \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}\right)_{t=0}, ...$ *şi funcţia* ψ *nu va mai defini o stare, ci o evoluţie a stării*.
- În sfârşit, dacă ar conţine o integrală ce se efectuează după variabila timp, înseamnă că operatorul *se referă nu la o stare, ci la un proces*.

Concluzia care se desprinde este că *operatorul de derivare* $\hat{D}(x,t)$ *nu poate include variabila timp ca parametru.* Pentru a stabili o expresie corectă pentru operatorul $\hat{D}$ vom considera cazul particular al *mişcării unei particule libere* având impulsul $\vec{p}$. Funcţia de undă ce descrie o astfel de mişcare va fi funcţia de undă a ***undei asociate de Broglie***

$$\psi(\vec{r},t) = Ae^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \vec{p}\,\vec{r})} \tag{5.5}$$

în care $E = \frac{\left(\vec{p}\right)^2}{2m}$. Se constată că această expresie a undei plane de Broglie satisface relaţia

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m}\Delta\psi \tag{5.6}$$

pe care o vom scrie sub forma

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\,\psi \tag{5.7}$$

cu ajutorul hamiltonienei asociate mişcării unei particule libere ($U(\vec{r},t) = 0$),

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \tag{5.8}$$

Am găsit astfel expresia ***operatorului de derivare asociat mişcării unei particule libere***

$$\hat{D} \equiv \frac{1}{i\hbar}\hat{H} \qquad (5.9)$$

Mecanica cuantică generalizează acest rezultat particular ridicându-l la rangul de ***postulat*** pe care, aplicându-l ecuației (5.4) obținem:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\,\psi \qquad (5.10)$$

Această ecuație are un rol fundamental în mecanica cuantică şi reprezintă ***ecuația lui Schrödinger dependentă de timp*** care sub formă generală – pentru particula aflată în câmpul de forțe exterior descris de energia potențială $U(\vec{r})$ - se scrie

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U(\vec{r},t)\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \qquad (5.11)$$

Suntem în măsură acum, să comentăm semnificația altor doi termeni ai ecuației (5.3), în baza ecuației (5.11) scrisă pentru particula liberă sub forma (5.10) şi din care deducem: $\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\,\psi$ şi ***conjugata complexă***

$$\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar}\hat{H}\,\psi^* \qquad (5.12)$$

În acest cadru al ipotezelor de lucru, ecuația (5.3) se scrie:

$$\frac{d\overline{\hat{A}}}{dt} = \overline{\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}} - \frac{1}{i\hbar}\int\left(\hat{H}^*\psi^*\right)\left(\hat{A}\psi\right)dx + \frac{1}{i\hbar}\int\psi^*\left(\hat{A}\hat{H}\psi\right)dx \qquad (5.13)$$

În baza hermicității hamiltonienei,

$$\int\left(\hat{H}^*\psi^*\right)\left(\hat{A}\psi\right)dx = \int\psi^*\left(\hat{H}\hat{A}\psi\right)dx \qquad (5.14)$$

rezultă o formă nouă pentru (5.13):

$$\frac{d\overline{\hat{A}}}{dt} = \overline{\frac{\partial A}{\partial t}} + \frac{1}{i\hbar}\int\psi^*\left(\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}\right)\psi\,dx$$

sau, în definitiv

$$\frac{d\overline{\hat{A}}}{dt} = \overline{\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}} + \overline{\left[\hat{H},\hat{A}\right]} \qquad (5.15)$$

în care $\left[\hat{H},\hat{A}\right] \equiv \frac{1}{i\hbar}\left(\hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A}\right)$ reprezintă **comutatorul** *operatorilor* $\hat{A}$ şi $\hat{H}$

afectate de factorul complex $\frac{1}{i\hbar}$ şi se numeşte ***paranteză Poisson cuantică***.

Cu această notație, observăm că *derivata în raport cu timpul a valorii medii a operatorului* $\hat{A}$ *este egală cu valoarea medie a unei mărimi reprezentate de operatorul sumă* $\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}+\left[\hat{H},\hat{A}\right]$ *ce descrie derivata operatorului* $\hat{A}$ *:*

$$\frac{d\hat{A}}{dt}=\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}+\left[\hat{H},\hat{A}\right] \tag{5.16}$$

Se obține că

$$\frac{d\overline{\hat{A}}}{dt}=\overline{\frac{d\hat{A}}{dt}}=\int \psi^{*}\frac{d\hat{A}}{dt}\psi dx \tag{5.17}$$

ceea ce evidențiază faptul că *derivata în raport cu timpul a mediei unui operator este egală cu media derivatei operatorului în raport cu timpul.*

Relațiile se simplifică dacă *mărimea A nu depinde explicit de timp*. În acest caz, relațiile (5.15) şi (5.17) devin:

$$\overline{\frac{d\hat{A}}{dt}}=\overline{\left[\hat{H},\hat{A}\right]} \tag{5.18}$$

şi, încă:

$$\frac{d\overline{\hat{A}}}{dt}=\overline{\left[\hat{H},\hat{A}\right]}=\overline{\frac{d\hat{A}}{dt}} \tag{5.19}$$

Se verifică simplu că în cazul când $\hat{A}\equiv\hat{A}_1+\hat{A}_2$,

$$\frac{d\hat{A}}{dt}=\left[\hat{H},\hat{A}_1+\hat{A}_2\right]=\left[\hat{H},\hat{A}_1\right]+\left[\hat{H},\hat{A}_2\right]=\frac{d\hat{A}_1}{dt}+\frac{d\hat{A}_2}{dt} \tag{5.20}$$

iar în cazul când $\hat{A}\equiv\hat{A}_1\hat{A}_2$,

$$\begin{aligned}\frac{d\hat{A}}{dt}&=\left[\hat{H},\hat{A}_1\hat{A}_2\right]=\left[\hat{H},\hat{A}_1\right]\hat{A}_2+\hat{A}_1\left[\hat{H},\hat{A}_2\right]=\\&=\frac{d\hat{A}_1}{dt}\cdot\hat{A}_2+\hat{A}_1\cdot\frac{d\hat{A}_2}{dt}\end{aligned} \tag{5.21}$$

5.1.2 ECUAȚIILE MIŞCĂRII OPERATORILOR ÎN MECANICA CUANTICĂ. TEOREMELE LUI EHRENFEST

Suntem interesați în stabilirea dependențelor de timp ale impulsurilor şi coordona - telor de poziție. Cum aceste mărimi nu depind explicit de timp, operatorii derivate- lor lor în raport cu timpul se exprimă în concordanță cu (5.19) ca funcții de parantezele Poisson între operatorii asociați acestor mărimi şi *hamiltoniana care* - în general- *este o funcție de impulsuri, coordonate şi timp*.

$$\hat{H} = \hat{H}(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z, \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, \hat{t})$$

În baza relației (5.19), scriem:

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \left[\hat{H}, \hat{x}\right]; \quad \frac{d\hat{y}}{dt} = \left[\hat{H}, \hat{y}\right]; \quad \frac{d\hat{z}}{dt} = \left[\hat{H}, \hat{z}\right] \qquad (5.22)$$

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \left[\hat{H}, \hat{p}_x\right]; \quad \frac{d\hat{p}_y}{dt} = \left[\hat{H}, \hat{p}_y\right]; \quad \frac{d\hat{p}_z}{dt} = \left[\hat{H}, \hat{p}_z\right] \qquad (5.23)$$

Aceste ecuații sunt analoage cu ecuațiile lui Hamilton şi se numesc ***ecuațiile cuantice Hamilton*** cu exact aceeaşi interpretare ca în mecanica clasică.
Pentru a arăta acest lucru, plecăm de la expresia hamiltonianei:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right) + U\left(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, t\right) \qquad (5.24)$$

Avem relațiile:

$$\left[\hat{H}, \hat{x}\right] = \frac{1}{i\hbar}\left(\hat{x}\hat{H} - \hat{H}\hat{x}\right) = \frac{1}{2mi\hbar}\left(\hat{x}\hat{p}_x^2 - \hat{p}_x^2\hat{x}\right) \qquad (5.25)$$

Calculăm $\hat{p}_x^2\hat{x}$:

$$\begin{aligned}\hat{p}_x^2\hat{x} &= \hat{p}_x\left(\hat{p}_x\hat{x}\right) = \hat{p}_x\left(\hat{x}\hat{p}_x - i\hbar\right) = \left(\hat{p}_x\hat{x}\right)\hat{p}_x - i\hbar\hat{p}_x = \\ &= \left(\hat{x}\hat{p}_x - i\hbar\right)\hat{p}_x - i\hbar\hat{p}_x = \hat{x}\hat{p}_x^2 - 2i\hbar\hat{p}_x\end{aligned} \qquad (5.26)$$

expresie pe care o ducem în (5.26) şi obținem:

$$\left[\hat{H}, \hat{x}\right] = \frac{1}{m}\hat{p}_x = \frac{d\hat{x}}{dt} \qquad (5.27)$$

Procedăm analog şi stabilim şi celelalte două relaţii:

$$\frac{1}{m}\hat{p}_y = \frac{d\hat{y}}{dt} \quad \text{şi} \quad \frac{1}{m}\hat{p}_z = \frac{d\hat{z}}{dt}$$

Rezultă că *legătura între operatorii ataşaţi proiecţiilor impulsurilor şi coordonatelor este aceeaşi ca în mecanica clasică*.

Să calculăm acum operatorul $\frac{d\hat{p}_x}{dt}$ care *sugerează deducerea ecuaţiilor cuantice analoge legii a doua a dinamicii din fizica clasică*. În baza relaţiilor de comutare şi ţinând seama de expresia hamiltonienei pentru particula aflată într-un câmp de forţe descris de energia potenţială ***U=U(x,y,z)*** se constată că,

$$\left[\hat{H}, \hat{p}_x\right] = \frac{1}{i\hbar}\left(\hat{p}_x\hat{U} - \hat{U}\hat{p}_x\right) = -\frac{\partial\hat{U}}{\partial x} = \frac{d\hat{p}_x}{dt} = \hat{F}_x \tag{5.28}$$

De asemenea, se obţin şi celelalte două relaţii:

$$\frac{d\hat{p}_y}{dt} = -\frac{\partial\hat{U}}{\partial y} = \hat{F}_y \quad \text{şi} \quad \frac{d\hat{p}_z}{dt} = -\frac{\partial\hat{U}}{\partial z} = \hat{F}_z \tag{5.29}$$

Aceste relaţii ne permit să afirmăm că *operatorul derivată în raport cu timpul a impulsurilor este egal cu operatorul asociat forţei*. Pentru valorile medii ale mărimilor $\frac{dx}{dt}$ şi $\frac{dp_x}{dt}$, se obţin relaţiile:

$$\overline{\frac{dx}{dt}} = \frac{d}{dt}\left(\overline{x}\right) = \frac{1}{m}\overline{p_x} \tag{5.30}$$

$$\overline{\frac{dp_x}{dt}} = \frac{d}{dt}\left(\overline{p_x}\right) = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = \overline{F_x} \tag{5.31}$$

sau derivând (5.30) în raport cu timpul şi eliminând $\frac{d}{dt}\left(\overline{p_x}\right)$ din (5.31), rezultă:

$$m\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} = \overline{F_x} \tag{5.32}$$

S-a obţinut astfel ***ecuaţia cuantică a lui Newton***. Ecuaţiile (5.27) şi (5.31) *exprimă **prima** şi respectiv, **a doua teoremă Ehrenfest***.

5.3. REPREZENTĂRI

Anii 1925 şi 1926 au marcat naşterea teoriei cuantice, prin lucrările elaborate de ***Born,***

Heisenberg şi ***Jordan***, care se bazau nu numai pe valori numerice şi operatori, ci şi pe matrici, motiv pentru care *teoria elaborată de ei se numeşte* ***matricească***.

În aceeaşi perioadă, ***Schrödinger*** pornind de la premise întru câtva diferite, dezvoltă o teorie cuantică paralelă, numită ***mecanică ondulatorie***, *ale cărei instrumente de bază sunt funcţia de undă* ψ *şi operatorii liniari asociaţi variabilelor dinamice*. La început se părea că cele două teorii manifestă diferenţe substanţiale, însă Schrödinger a demonstrat că în fapt, *cele două teorii sunt echivalente*, existând diferite punţi de trecere de la o teorie la cealaltă. Ca o reconciliere a acestor două teorii cuantice, ***Dirac*** - şi independent de el - ***Jordan***, ca şi ***London*** au propus formulări ce au permis închegarea unei *teorii cuantice concise şi elegante, ce se bazează pe o structură particulară de spaţiu vectorial*, numit ***spaţiul vectorilor de stare*** şi din care *mecanica matricească şi cea ondulatorie rezultă ca* ***reprezentări*** *concrete ale algebrei abstracte, definite de sisteme de operare proprii.*

5.3.1 SPAŢII VECTORIALE FINIT DIMENSIONALE

Principiul superpoziţiei sau ***principiul suprapunerii stărilor*** afirmă că *dacă funcţiile* $\psi_1, \psi_2, ..., \psi_k$ *reprezintă stări ale unui sistem cuantic, atunci şi* ***combinaţia liniară***

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + ... + c_k\psi_k \tag{5.33}$$

descrie o stare posibilă a aceluiaşi sistem cuantic. Vom spune despre *acele mărimi, care pot alcătui combinaţii liniare*, că sunt elemente – numite ***vectori*** – ale unei structuri algebrice numită ***spaţiu vectorial***, în cadrul căreia se definesc *operaţii cu vectori*, analoge acelora definite pentru vectorii ordinari din spaţiul tridimensional: adunarea şi înmulţirea cu scalari – în general, numere complexe – şi pentru care *vom nota cu* c^* ***conjugatul complex*** *al numărului* c. În general*, spaţiile vectoriale ce descriu stări ale sistemelor cuantice sunt infinit dimensionale*, însă o abordare frontală a unui asemenea spaţiu este incomodă, fapt pentru care vom prefera abordarea (mai comodă) a spaţiilor vectoriale finit dimensionale, cu generalizarea ulterioară a rezultatelor la cazul infinit dimensionalelor.

❖ Vom privi ***spaţiul vectorial*** *ca pe o mulţime de elemente numite* ***vectori*** – pentru care *sunt definite operaţiile de adunare şi înmulţire cu numere complexe şi care verifică proprietăţile:*

- dacă ψ este un vector al spaţiului, iar c este un număr complex oarecare, atunci şi $c\psi$ este un vector al spaţiului;
- dacă ψ şi φ sunt doi vectori ai spaţiului, suma este de asemenea un vector al spaţiului;
- există un vector al spaţiului numit ***vectorul nul***, notat cu $\boldsymbol{0}$, care pentru orice alt vector ψ verifică egalităţile:

$$\begin{aligned} &\text{i. } \psi + 0 = \psi \\ &\text{ii. } \psi \cdot 0 = 0 \cdot \psi = 0 \end{aligned} \tag{5.34}$$

- operațiile definite pe mulțimea vectorilor satisfac proprietățile:
  - de *comutativitate*: $\varphi+\psi=\psi+\varphi$
  - de *distributivitate*:

$$\begin{aligned} &i.\ c(\varphi+\psi)=c\varphi+c\psi \\ &ii.\ (c_1+c_2)\varphi=c_1\varphi+c_2\varphi \end{aligned} \tag{5.35}$$

❖ Considerăm un sistem de vectori $\psi_1,\psi_2,...,\psi_k$ care verifică relația de combinație liniară a vectorilor:

$$c_1\psi_1+c_2\psi_2+...+c_k\psi_k=0 \tag{5.36}$$

Dacă această combinație liniară implică toți coeficienții $c_i=0\ \left(i=\overline{1,k}\right)$*,* vectorii sistemului se numesc ***liniar independenți***. Într-o combinație liniară de vectori liniar independenți, nici unul dintre vectori nu poate fi nul, deoarece dacă vectorul $\psi_i=0$, expresia (5.36) ar presupune $c_i=0$, ceea ce ar contrazice definiția independenței liniare a vectorilor. *Vectorii incluși într-o combinație liniară cu coeficienți nenuli se numesc **liniar dependenți**.*

❖ Spațiul vectorial se numeşte ***n dimensional*** (***n*** fiind un număr natural oarecare) *dacă conține **n** vectori liniar independenți*, *oricare **n+1** vectori fiind dependenți*. Dacă notăm cu ψ un al ***n+1*** –lea vector, atunci în virtutea definiției dimensiunii ***n*** a spațiului, există ***n*** coeficienți $\alpha_1,\alpha_2,...\alpha_n$ pentru care

$$\psi=\alpha_1\psi_1+\alpha_2\psi_2+...+\alpha_n\psi_n \tag{5.37}$$

Această expresie arată că *orice vector* ψ *al spațiului **n** dimensional poate fi reprezentat printr-o combinație liniară de **n** vectori liniar independenți ai acestui spațiu,* reprezentarea fiind unică. Într-adevăr, presupunând că există constantele $\beta_1,\beta_2,...,\beta_n$ pentru care

$$\psi=\beta_1\psi_1+\beta_2\psi_2+...+\beta_n\psi_n \tag{5.38}$$

prin scăderea ultimelor două ecuații, obținem

$$0=(\alpha_1-\beta_1)\psi_1+(\alpha_2-\beta_2)\psi_2+...+(\alpha_n-\beta_n)\psi_n \tag{5.39}$$

care în virtutea independenței liniare a vectorilor $\psi_1,\psi_2,...,\psi_n$ conduce la $\alpha_1=\beta_1;\ \alpha_2=\beta_2$, etc.

Vectorii $\psi_1,\psi_2,...,\psi_n$ *care definesc dimensiunea **n** a spațiului alcătuiesc o bază a acestui spațiu vectorial **n** dimensional*, iar *coeficienții* $\alpha_1,\alpha_2,...\alpha_n$ *ai reprezentării vectorului* ψ *în baza* $\psi_1,\psi_2,...,\psi_n$ se numesc ***componentele vectorului*** ψ ***în această bază.***

❖ Vom conveni să *notăm cu* S_n ***un spațiu vectorial n-dimensional***. *Spațiul* S_n *se poate organiza în subspații **k**-dimensionale* $(k\le n)$*, formate din **k** vectori liniar independenți ce verifică proprietățile* (5.34) *și* (5.35*).*

❖ Convenim de asemenea să *asociem fiecărei perechi de vectori* ψ_1,ψ_2 *un număr – în general complex – notat cu* $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$*, numit produsul scalar al vectorilor* ψ_1 *și* ψ_2*,* cu următoarele *proprietăți*:

$$\text{a) } \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^* \tag{5.40}$$

$$\text{b) } \langle \psi_1 | c_2\psi_2 + c_3\psi_3 \rangle = c_2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + c_3 \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle$$

Combinând aceste două relații, obținem

$$\langle c_1\psi_1 + c_2\psi_2 | \psi_3 \rangle = \langle \psi_3 | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle^* \tag{5.41}$$

şi

$$\begin{aligned} \langle \psi_3 | c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \rangle^* &= \left\{ c_1 \langle \psi_3 | \psi_1 \rangle + c_2 \langle \psi_3 | \psi_2 \rangle \right\}^* = \\ &= c_1^* \langle \psi_3 | \psi_1 \rangle^* + c_2^* \langle \psi_3 | \psi_2 \rangle^* = \\ &= c_1^* \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle + c_2^* \langle \psi_2 | \psi_3 \rangle \end{aligned} \tag{5.42}$$

Proprietatea a) evidențiază faptul *că produsul scalar al unui vector cu el însuşi este un număr real*. Vom presupune că acest număr este pozitiv pentru orice vector nenul şi egal cu zero pentru un vector nul.

$$\text{c) } \langle \psi | \psi \rangle > 0 \ (\psi \neq 0) \ \text{ şi } \ \langle 0 | 0 \rangle = 0 \tag{5.43}$$

În baza acestor proprietăți, rezultă de asemenea că

$$\langle \psi | 0 \rangle = \langle \psi | \varphi - \varphi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle - \langle \psi | \varphi \rangle = 0 \tag{5.44}$$

Rădăcina pătrată a numărului pozitiv $\langle \psi | \psi \rangle$ se numeşte ***normă*** a vectorului ψ şi se notează $\| \psi \|$.

$$\| \psi \| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle} \tag{5.45}$$

Pentru normă se consideră doar determinarea pozitivă a radicalului astfel că norma unui vector nenul este întotdeauna un număr pozitiv.Vectorul a cărui normă este egală cu 1 îl vom numi ***normat la unitate***, sau simplu ***normat***. Orice vector nenul ψ poate fi normat la unitate căutând constanta corespunzătoare C, astfel încât vectorul Cψ să aibă norma egală cu 1.

$$\langle C\psi | C\psi \rangle = CC^* \langle \psi | \psi \rangle = |C|^2 \| \psi \|^2 = 1 \tag{5.46}$$

Rezultă

$$|C|^2 = \frac{1}{\| \psi \|^2} \tag{5.47}$$

În cazurile fizice de interes, constanta C presupune atât un modul exprimat prin (5.47), cât şi un argument care poate fi considerat de forma $e^{i\alpha}$, astfel că forma

$C=\frac{1}{\|\psi\|}e^{i\alpha}$ verifică şi ea relaţia (5.47). *Factorul* $e^{i\alpha}$ conţine numărul arbitrar α şi se numeşte ***factor de fază***.

Doi vectori se numesc ***ortogonali*** *dacă produsul lor scalar este nul.*

$$\langle\psi_1|\psi_2\rangle=0\Rightarrow\langle\psi_2|\psi_1\rangle=\langle\psi_1|\psi_2\rangle^*=0$$

Orice vector ψ al unui spaţiu vectorial ***n***-dimensional poate fi descompus într-o sumă de forma:

$$\psi=a\psi_1+\psi' \tag{5.48}$$

în care a este o constantă aleasă convenabil, iar ψ_1 şi ψ' sunt doi alţi vectori nenuli din S_n. Într-adevăr, din (5.48) rezultă:

$$\langle\psi_1|\psi\rangle=a\langle\psi_1|\psi_1\rangle+\langle\psi_1|\psi'\rangle$$

Prin alegerea constantei

$$a=\frac{\langle\psi_1|\psi\rangle}{\langle\psi_1|\psi_1\rangle} \tag{5.49}$$

se obţine că $\langle\psi_1|\psi'\rangle=0$.

Totalitatea vectorilor $\varphi\in S_n$ *nenuli, ortogonali pe vectorul nenul* ψ_1 *formează un spaţiu vectorial de dimensiune* ***n-1*** *care este în acelaşi timp subspaţiu al lui* S_n*, numit* ***complementul ortogonal*** S_{n-1} *al lui* ψ_1 *faţă de întregul spaţiu* S_n.

Într-adevăr, considerând $\psi_1,\varphi_1,\varphi_2$ vectori din S_n ce verifică $\langle\psi_1|\varphi_1\rangle=0$ ***şi*** $\langle\psi_1|\varphi_2\rangle=0$, avem $\langle\psi_1|c_1\varphi_1+c_2\varphi_2\rangle=0$ şi fie ***k****=dimensiunea subspaţiului vectorilor* φ, iar $\varphi_1,\varphi_2,...,\varphi_k$ *o bază a acestuia*. În aceste condiţii, un vector oarecare din S_n, se scrie $\psi=\alpha\psi_1+c_1\varphi_1+c_2\varphi_2+...+c_k\varphi_k$. Cum dimensiunea lui $S_n=n=k+1$ rezultă $k=n-1$.

Alegem un vector nenul $\psi_2\in S_{n-1}$ şi considerăm toţi vectorii din S_{n-1} ortogonali pe ψ_2 care aparţinând lui S_{n-1} vor fi ortogonali şi pe ψ_1. Aceşti vectori ortogonali pe ψ_1 formează subspaţiul ortogonal S_{n-2} din care alegem un vector nenul ψ_3 şi, continuând procesul, vom obţine un şir de vectori $\psi_1,\psi_2,...,\psi_n$ reciproc ortogonali

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle=0\ (i\neq j;\ i,j=1,2,...,n) \tag{5.50}$$

Vectorii $\psi_1,\psi_2,...,\psi_n$ astfel obţinuţi formează o bază în S_n întrucât din combinaţia liniară $\sum_{i=1}^{n}c_i\psi_i=0$ se obţine $\left\langle\psi_j\left|\sum_{i=1}^{n}c_i\psi_i\right.\right\rangle=\sum_i c_i\langle\psi_j|\psi_i\rangle=c_j\langle\psi_j|\psi_i\rangle=0$ din care rezultă $c_j=0\ (j=1,2,...,n)$. Presupunând că toţi vectorii acestei baze au fost normaţi la unitate, relaţiile (5.50) se scriu cu ajutorul ***simbolului lui Kronecker*** δ_{ij} :

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \ (i, j = 1, 2, ..., n) \tag{5.51}$$

Amintim că $\delta_{ij} = 0$ pentru $i \neq j$ şi $\delta_{ij} = 1$ pentru $i = j$.

O astfel de *bază ai cărei vectori verifică* (5.51) se numeşte ***ortonormată***.

Componentele α_i ale vectorului ψ din (5.37) în baza ortonormată $\{\psi_i\}$ se calculează înmulțind scalar ambii membrii ai relației cu ψ_j :

$$\langle \psi_j | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \langle \psi_j | \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \delta_{ij} = \alpha_j \tag{5.52}$$

Considerând un alt vector φ reprezentat în baza ortonormată $\{\psi_i\}_i$ prin egalitatea $\varphi = \sum_{j=1}^{n} \beta_j \psi_j$, avem:

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \left\langle \sum_i \alpha_i \psi_i \middle| \sum_j \beta_j \psi_j \right\rangle = \sum_{i,j} \alpha_i^* \beta_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum \alpha_i^* \beta_j \tag{5.53}$$

Obținem în cazul particular $\varphi = \psi$, pătratul normei vectorului ψ :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i^* \alpha_i = \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i|^2 \tag{5.54}$$

➢ Noțiunea de *operator* ne este, de acum, familiară. Familiare ne sunt şi noțiunile de *operatori liniari*, *produs al operatorilor* ca şi *proprietățile operatorilor liniari*. Amintim că *produsul operatorilor este, în general, necomutativ, însă asociativ*. Aşa cum precizam în mod expres într-o secțiune anterioară, *fizica cuantică în baza principiului suprapunerii stărilor propune implicarea operatorilor liniari în descrierea stărilor cuantice şi a evoluției temporare a acestora în cazul sistemelor cuantice care evoluează liber sau în câmpuri de forțe externe*. Din acest motiv, *în* cele ce urmează *vom înțelege prin* ***operator*** *un* ***operator liniar***.

➢ În baza proprietății de liniaritate a operatorilor folosiți în fizica cuantică, cunoaşterea rezultatului aplicării operatorului $\hat{a}$ asupra unui vector oarecare ψ presupune cunoaşterea rezultatului aplicării acestui operator asupra vectorilor bazei, care în mod necesar, în fizica cuantică, se alege ortonormată.

Considerăm aşadar o bază ortonormată definită de vectorii $\psi_1, \psi_2, ..., \psi_n$ şi dezvoltările vectorilor ψ şi φ după vectorii bazei:

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \psi_i \qquad (5.55)$$

$$\varphi = \sum_{i=1}^{n} \beta_i \psi_i \qquad (5.56)$$

şi presupunem că $\varphi = \hat{a}\,\psi$:

$$\varphi = \sum_{j=1}^{n} \alpha_i\, \hat{a}\, \psi_j \qquad (5.57)$$

Componentele β_i se calculează în virtutea relaţiei) (5.52):

$$\beta_i = \langle \psi_i | \varphi \rangle = \left\langle \psi_i \middle| \sum \alpha_j\, \hat{a}\, \psi_j \right\rangle = \sum_j \left\langle \psi_i \middle| \hat{a}\, \psi_j \right\rangle \alpha_j \qquad (5.58)$$

Constatăm în această expresie *apariţia unor numere în general complexe* $\left\langle \psi_i \middle| \hat{a}\, \psi_j \right\rangle$ pe care le notăm cu a_{ij} şi *le numim* ***elementele de matrice*** ale operatorului $\hat{a}$ în baza ortonormată $\{\psi_i\}_i$. Obţinem

$$\beta_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}\, \alpha_j \;\; (\, i = 1, 2, ..., n\,) \qquad (5.59)$$

şi observăm că între operatorul $\hat{a}$ şi matricea

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & ... & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & ... & a_{2n} \\ ... & ... & ... & ... \\ a_{n1} & a_{n2} & ... & a_{nn} \end{pmatrix} \qquad (5.60)$$

există o corespondenţă biunivocă în sensul că *într-o bază ortonormată specificată, operatorul* $\hat{a}$ *defineşte în mod unic matricea* ***A*** *şi invers, matricea* ***A*** *determină* complet operatorul $\hat{a}$. Se constată că *operatorul nul* $\hat{0}$ *are toate elementele de matrice nule, iar operatorul unitate* $\hat{1}$ *are toate elementele diagonalei principale egale cu unitatea, iar cele situate în afara diagonalei principale sunt nule*.

Relaţia (5.59) evidenţiază un aspect fundamental în teoria reprezentărilor şi anume *posibilitatea reprezentării operatorilor prin matrici şi echivalenţa între calculul cu operatori şi calculul cu matricile asociate acestor operatori într-o anumită bază ortonormată*. Astfel, *suma operatorilor presupune însumarea matricilor asociate, produsul operatorilor în produsul aceloraşi matrici obţinute în aceeaşi bază ortonormată.*

➢ Folosirea matricilor asociate obţinute în baze ortonormate diferite presupune cunoaşterea relaţiilor de transformare a bazelor, ce va fi abordată într-un pasaj ulterior.

Până atunci însă, vom observa că fiind dat un operator $\hat{a}$ şi un vector ψ oarecare, relaţia $\hat{a}\psi$ defineşte univoc un vector $\varphi = \hat{a}\psi$. Se poate pune problema şi invers: *cunoscându-se vectorul* φ *şi operatorul* $\hat{a}$ *există vectorul* ψ *astfel încât* $\varphi = \hat{a}\psi$ *în raport cu o bază ortonormată prestabilită*?

În formularea matriceală asta ar însemna rezolvarea ecuaţiilor (5.59), în care se cunosc componentele α_i ale vectorului ψ în această bază. Problema admite soluţie unică dacă determinantul matricei operatorului $\hat{a}$ în baza dată este diferit de zero. În acest caz, coeficienţii α_i se vor exprima în funcţie de coeficienţii β_i prin relaţii liniare şi omogene, evidenţiind astfel *existenţa unui operator liniar, notat cu* $\hat{a}^{-1}$ şi numit ***inversul*** *operatorului* $\hat{a}$. Se constată că $\hat{a}\cdot\hat{a}^{-1} = \hat{a}^{-1}\hat{a} = \hat{1}$, *relaţii valabile pentru orice bază ortonormată şi pentru orice vectori* ψ *şi* $\varphi = \hat{a}\psi$. Se poate verifica că în cazul produsului a n operatori nesingulari (în care determinanţii matricilor asociate acestora în aceeaşi bază sunt diferiţi de zero) că

$$(\hat{a}_1\hat{a}_2\ldots\hat{a}_n)^{-1} = \hat{a}_n^{-1}\cdot\ldots\cdot\hat{a}_2^{-1}\cdot\hat{a}_1^{-1} \tag{5.61}$$

➢ Vom numi ***adjunctul*** *unui operator* $\hat{a}$ şi-l vom nota cu $\hat{a}^+$, operatorul care sa -

tisface relaţia

$$\left\langle \psi_1 , \hat{a}\psi_2 \right\rangle = \left\langle \hat{a}^+ \psi_1 \middle| \psi_2 \right\rangle \tag{5.62}$$

pentru orice vectori ψ_1 şi ψ_2 . Calculăm elementele de matrice ale operatorului $\hat{a}^+$ într-o bază ortonormată oarecare, să zicem în baza $\{\psi_i\}_i$:

$$(\hat{a}^+)_{ij} = \left\langle \psi_i \middle| \hat{a}^+ \psi_j \right\rangle = \left\langle \hat{a}^+ \psi_j \middle| \psi_i \right\rangle^* = \left\langle \psi_j \middle| \hat{a}\psi_i \right\rangle^* = \hat{a}^*_{ji}$$

se obţine matricea A^+ a operatorului $\hat{a}^+$ în baza prestabilită

$$A^+ = \begin{pmatrix} a^*_{11} & a^*_{21} & \dots & a^*_{n1} \\ a^*_{12} & a^*_{22} & \dots & a^*_{n2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a^*_{1n} & a^*_{2n} & \dots & a^*_{nn} \end{pmatrix} \tag{5.63}$$

numită matricea ***adjunctă*** sau ***hermitic conjugată*** a matricii (5.60). Se pot stabili acum cu uşurinţă următoarele ***proprietăţi***:

$$\begin{aligned} &\textbf{\textit{i.}}\ \left(c_1 \hat{a}_1 + c_2 \hat{a}_2 + \dots + \right)^+ = c_1^* \hat{a}_1^+ + c_2 \hat{a}_2^+ + \dots \\ &\textbf{\textit{ii.}}\ \left(\hat{a}_1 \hat{a}_2 \dots \hat{a}_n \right)^+ = \hat{a}_n^+ \hat{a}_{n-1}^+ \dots \hat{a}_2^+ \hat{a}_1^+ \end{aligned} \tag{5.64}$$

➢ În cazul matricilor dreptunghiulare de tipul n x m (cu n linii şi m coloane), matricea adjunctă se obţine de tipul m x n, *liniile acesteia fiind alcătuite din conjugatele complexe ale elementelor coloanei cu aceiaşi indici ai matricei directe*: $(a^+)_{ij} = a^*_{ji}$.

Vom aplica această observaţie matricilor coloană formate din n linii şi o coloană (n x 1) , folosite pentru reprezentarea vectorilor din S_n într-o bază ortonormată a acestui spaţiu vectorial. Considerăm matricea coloană A, ale cărei elemente sunt componentele vectorului ψ în baza ortonormată $\{\psi_i\}_i$:

$$A = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_n \end{pmatrix}$$

Adjuncta A^+ a matricei A va fi matricea linie

$$A^+ \equiv \left(\alpha_1^*, \alpha_2^*, ..., \alpha_n^*\right)$$

Se constată că *matricea* A^+ *nu reprezintă un vector din* S_n, întrucât suma vectorilor reprezentaţi prin aceste matrici ar fi lipsită de sens (nu putem aduna o matrice linie cu o matrice coloană). Dacă însă considerăm matricea B a componentelor vectorului φ în aceeaşi bază $\{\psi_i\}_i, \varphi = \sum_{i=1}^{n} \beta_i \psi_i$ matricea A^+ poate fi înmulţită cu matricea coloană a componentelor β ale vectorului φ în baza ortonormată $\{\psi_i\}_i$, astfel că *se constată existenţa produsului matricelor* A^+ *şi* B:

$$A^+ \cdot B = \left(\alpha_1^*, \alpha_2^*, ..., \alpha_n^*\right) \cdot \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix} = \alpha_1^* \beta_1 + \alpha_2^* \beta_2 + ... + \alpha_n^* \beta_n \qquad (5.65)$$

care nu este nimic altceva decât produsul scalar $\langle \psi | \varphi \rangle$ în virtutea relaţiei (5.56). Această observaţie l-a determinat pe ***Dirac*** să noteze mărimile descrise de matrici de tipul A^+ prin simbolul $\langle \psi |$, iar pe cele descrise de matrici de tipul B prin simbolul $| \varphi \rangle$, iar produsul scalar al acestor două mărimi prin $\langle \psi | \varphi \rangle$ cu o singură bară verticală despărţitoare. Cum simbolul $\langle \ \rangle$ reprezintă de fapt o paranteză numită în limba engleză ***bracket***, simbolul $\langle \ \ |$ reprezentând semiparanteza din stânga a fost denumită de Dirac ***"bra",*** iar semiparanteza din dreapta, ***"ket".*** Cu aceste simboluri, Dirac *notează vectorii ca mărimi de tip "ket",* iar *mărimile descrise de adjunctele matricilor "ket" prin denumirile "bra".*

Vectorii bazei $\{\psi_i\}$ fiind indiciaţi şi notaţi simplu prin $| i \rangle$, o relaţie de forma $\varphi = \hat{a}\,\psi$ se reprezintă prin simbolul $| \varphi \rangle = \hat{a} | \psi \rangle$, iar $\left\langle \psi \middle| \hat{a}\, \varphi \right\rangle$ prin produsul $\left\langle \psi \middle| \hat{a} \middle| \varphi \right\rangle$.

➢ Considerațiile teoretice prezentate evidențiază constatarea că *atât reprezentarea vectorilor prin componente, cât şi reprezentarea operatorilor prin matrici se obțin numai în contextul alegerii unei anumite baze ortonormate a spațiului vectorial* $\boldsymbol{S_n}$. Cum *alegerea bazei este arbitrară*, *componentele vectorului şi elementele matricii operatorului vor depinde de alegerea respectivei baze ortonormate*. Se pune aşadar *problema stabilirii noilor componente şi ale noilor elemente de matrice prin schimbarea bazei*. În acest sens, vom considera bazele ortonormate $\{\psi_i\}_i$ şi $\{\psi_i'\}_i$ în S_n şi dezvoltarea unui vector oarecare ψ_j' al noii baze în funcție de vectorii vechii baze:

$$\psi_j' = \sum_{i=1}^{n} \alpha_{ij}\psi_i \;(j = 1,2,...,n) \tag{5.66}$$

în care coeficienții α_{ij} rezultă din (5.55)

$$\alpha_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j' \rangle \;(i,j = 1,2,...,n) \tag{5.67}$$

şi vor alcătui o matrice $A = (\alpha_{ij})_{i,j}$ astfel că în virtutea relației $\alpha_{ij} = \left\langle \psi_i \middle| \hat{A}\psi_j \right\rangle$ obținem că

$$\psi_j' = \hat{A}\psi_j \tag{5.68}$$

relație care arată că *vectorii noii baze se obțin aplicând operatorul* $\hat{A}$ *vectorilor corespunzători ai vechii baze*.

Trecerea inversă presupune dezvoltarea unui vector ψ_j al vechii baze după vectorii ψ_i' ai noii baze:

$$\psi_j = \sum_{i=1}^{n} \beta_{ij}\psi_i' \tag{5.69}$$

Rezultă coeficienții

$$\beta_{ij} = \langle \psi_i' | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \psi_i' \rangle^* = \alpha_{ji}^* = (\hat{A}^+)_{ij} \tag{5.70}$$

în care $\hat{A}^{+}$ este ***operatorul adjunct*** al operatorului $\hat{A}$. Obținem astfel că

$$\psi_j = \hat{A}^{+} \psi'_j \tag{5.71}$$

Cum $\psi'_j = \hat{A}\psi_j$, rezultă că $\hat{A}^{+}\hat{A} = \hat{1} = \hat{A}\hat{A}^{+}$, ceea ce arată că $\hat{A}^{+} = \hat{A}^{-1}$. *Operatorii de acest fel* se numesc ***operatori unitari*** şi *conservă produsele scalare*:

$\left\langle \hat{A}\psi \middle| \hat{A}\varphi \right\rangle = \left\langle \psi \middle| \hat{A}^{+}\hat{A}\varphi \right\rangle = \left\langle \psi \middle| \hat{1}\varphi \right\rangle = \langle \psi, \varphi \rangle$.În plus, *produsul a doi operatori unitari este tot un operator unitar*: $(\hat{A}\hat{B})^{+} = \hat{B}^{+}\hat{A}^{+} = \hat{B}^{-1}\hat{A}^{-1} = (\hat{A}\hat{B})^{-1}$

Cu aceste proprietăți*, mulțimea operatorilor unitari se structurează ca grup*, numit ***grupul unitar n-dimensional***, notat cu ***U(n).***

Recapitulând, ajungem la următoarele ***concluzii***:

i. Componentele α'_i ale unui vector ψ din S_n în baza $\{\psi'_i\}_i$ se calculează cu produsele scalare

$$\alpha'_i = \left\langle \psi'_i \middle| \psi \right\rangle = \left\langle \hat{A}\psi_i \middle| \psi \right\rangle = \left\langle \psi_i \middle| \hat{A}^{+}\psi \right\rangle \tag{5.72}$$

şi vor fi identice cu componentele vectorului $\hat{A}^{+}\psi = \hat{A}^{-1}\psi$ în baza $\{\psi'_i\}_i$.

Invers, componentele α_i ale lui ψ în baza $\{\psi_i\}_i$ se scriu

$$\alpha_i = \langle \psi_i | \psi \rangle = \left\langle \hat{A}^{+}\psi'_i \middle| \psi \right\rangle = \left\langle \psi'_i \middle| \hat{A}\psi \right\rangle \tag{5.73}$$

şi sunt identice cu componentele vectorului $\hat{A}\psi$ în baza $\{\psi'_i\}_i$.

ii. Elementele de matrice a'_{ij} ale operatorului $\hat{a}$ în raport cu baza $\{\psi'_i\}_i$ rezultă din relațiile

$$a'_{ij} = \left\langle \psi'_i \middle| \hat{a}\psi'_j \right\rangle = \left\langle \hat{A}\psi_i \middle| \hat{a}\hat{A}\psi_j \right\rangle = \left\langle \psi_i \middle| \hat{A}^{+}\hat{a}\hat{A}\psi_j \right\rangle \qquad (5.74)$$

şi vor fi egale cu elementele de matrice ale operatorului $\hat{A}^{+}\hat{a}\hat{A} = \hat{A}^{-1}\hat{a}\hat{A}$ în baza $\{\psi_i\}_i$. Invers, elementele de matrice a_{ij} în baza $\{\psi_i\}_i$ rezultă din relațiile

$$a_{ij} = \left\langle \psi_i \middle| \hat{a}\psi_j \right\rangle = \left\langle \hat{A}^{+}\psi'_i \middle| \hat{a}\hat{A}^{+}\psi'_j \right\rangle = \left\langle \psi'_i \middle| \hat{A}\hat{a}\hat{A}^{+}\psi'_j \right\rangle \qquad (5.75)$$

şi vor fi identice cu elementele de matrice ale operatorului $\hat{A}\hat{a}\hat{A}^{+} = \hat{A}\hat{a}\hat{A}^{-1}$ în baza $\{\psi'_i\}_i$.

➢ Numim operator ***autoadjunct*** sau ***hermitic***, *operatorul* $\hat{a}$ *identic cu adjunctul său* $\hat{a}^{+}$. Operatorii hermitici sunt de o importanță fundamentală în teoria cuantică. Printre ***proprietățile operatorilor hermitici*** exploatate în teoria cuantică, remarcăm:

♦ dacă $\hat{a}$ este un operator hermitic, iar ψ şi φ sunt doi vectori arbitrari,

$$\left\langle \psi \middle| \hat{a}\varphi \right\rangle = \left\langle \hat{a}\psi \middle| \varphi \right\rangle \qquad (5.76)$$

Această relație *se particularizează la elementele de matrice ale operatorului* $\hat{a}$ *în raport cu o bază ortonormată* $\{\psi_i\}_i$ *oarecare:*

$$a_{ij} = \left\langle \psi_i \middle| \hat{a}\psi_j \right\rangle = \left\langle \hat{a}\psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = \left\langle \psi_j \middle| \hat{a}\psi_i \right\rangle^{*} = a^{*}_{ji} \qquad (5.77)$$

Se constată astfel că *elementele dispuse simetric în raport cu diagonala principală sunt reciproc complex conjugate, iar cele conținute în diagonala principală sunt reale;*

♦ dacă $\hat{a}_1, \hat{a}_2, ...,..$ sunt operatori hermitici, combinația liniară $c_1 \hat{a}_1 + c_2 \hat{a}_2 + ...$ definește în baza relației (5.64) un operator hermitic numai dacă toți coeficienții $c_1, c_2, ...$ sunt reali;

♦ produsul a doi operatori hermitici definește un operator hermitic numai dacă operatorii comută: $(\hat{a}\hat{b})^+ = \hat{b}^+ \hat{a}^+ = \hat{b}\hat{a}$, valoare diferită în general de $\hat{a}\hat{b}$;

♦ dacă $\hat{a}$ și $\hat{b}$ sunt hermitici, operatorii $\frac{\hat{a}\hat{b} + \hat{b}\hat{a}}{2}$ și $i\left[\hat{a}, \hat{b}\right]$ sunt operatori hermitici, înțelegând prin $\left[\hat{a}, \hat{b}\right]$ comutatorul operatorilor $\hat{a}$ și $\hat{b}$.

Alte aspecte pe care le manifestă această categorie de operatori vor fi evidențiate la o analiză a ecuației cu valori proprii asociată operatorului hermitic $\hat{a}$:

$$\hat{a}\psi = a\psi \tag{5.78}$$

În cadrul acestei analize vom considera matricea reprezentativă A a operatorului $\hat{a}$, în raport cu baza ortonormată $\{\psi_i\}_i$ definită de elementele de matrice a_{ij} (scrise în această bază). Vom nota cu α_i componentele (necunoscute) ale vectorului ψ în baza $\{\psi_i\}_i$. În aceste condiții, componentele vectorului $\varphi = \hat{a}\psi$ se vor exprima prin(2.169). Avem $\varphi = \sum \beta_i \psi_i ; \beta_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}\alpha_j \ (i = 1,2,...,n)$. Ținând seama de (5.78) rezultă $\varphi = \hat{a}\psi = a\psi$ și componentele β_i ale vectorului φ vor trebui să fie egale cu $a\alpha_i$. Obținem $a\alpha_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}\alpha_j$ sau, echivalent

$$\begin{aligned} &(a_{11} - a)\alpha_1 + a_{12}\alpha_2 + ... + a_{1n}\alpha_n = 0 \\ &a_{21}\alpha_1 + (a_{22} - a)\alpha_2 + ... + a_{2n}\alpha_n = 0 \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ &a_{n1}\alpha_1 + a_{n2}\alpha_2 + ... + (a_{nn} - a)\alpha_n = 0 \end{aligned} \tag{5.79}$$

Vectorul ψ nu trebuie să fie nul. Cu alte cuvinte componentele α_i nu pot fi toate nule, ceea ce presupune anularea determinantului principal $\Delta(a)$ format cu coeficienții necunoscutelor $\alpha_1, \alpha_2, ..., \alpha_n$ ai sistemului de ecuații liniare şi omogene (5.79):

$$\Delta(a) = det(\hat{a} - a \cdot \hat{1}) = \begin{vmatrix} a_{11} - a & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} - a & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} - a \end{vmatrix} \tag{5.80}$$

Rezultă aşadar că valorile proprii ale operatorului $\hat{a}$ *sunt rădăcinile ecuației* $\Delta(a) = 0$. *Fiecărei rădăcini îi va corespunde cel puțin un vector nenul* ψ, *numit* ***vector propriu***, *care satisface ecuația cu valori proprii* (5.78). Toți aceşti vectori, dacă nu sunt, pot fi normați la unitate, constatare evidentă dacă înmulțim (5.78) cu un număr C. Vom obține: $C\hat{a}\psi = \hat{a}(C\psi) = a(C\psi)$ ecuație care arată că *pentru* C *diferit de zero şi vectorul* $C\psi$ *este un vector propriu al operatorului* $\hat{a}$, astfel că *se poate obține normarea la unitate pentru acest vector propriu, printr-o alegere corespunzătoare a constantei* C. Reamintim câteva proprietăți ale operatorilor hermitici legate de ecuația cu valori proprii:

♦ *valorile proprii ale operatorilor hermitici sunt reale*. Într-adevăr, observăm că în cazul unui operator hermitic $\hat{a}$, numărul $\left\langle \psi \middle| \hat{a}\psi \right\rangle$ este real deoarece $\left\langle \psi \middle| \hat{a}\psi \right\rangle^* = \left\langle \hat{a}\psi \middle| \psi \right\rangle = \left\langle \psi \middle| \hat{a}\psi \right\rangle = a\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle$. Rezultă că $a = \dfrac{\left\langle \psi \middle| \hat{a}\psi \right\rangle}{\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle}$ fiind raportul a două numere reale este un număr real.

♦ *Vectorii proprii ce corespund valorilor proprii diferite ale unui operator hermitic* $\hat{a}$ *sunt ortogonali.* Avem, $\hat{a}\psi_1 = a_1\psi_1; \hat{a}\psi_2 = a_2\psi_2$ cu $a_1 \neq a_2$. Rezultă,

$$\left\langle \psi_1, \hat{a}\psi_2 \right\rangle = a_2 \left\langle \psi_1 \middle| \psi_2 \right\rangle$$

$$\left\langle \hat{a}\psi_1 \middle| \psi_2 \right\rangle = \left\langle \psi_1 \middle| \hat{a}\psi_2 \right\rangle = a_1 \left\langle \psi_1 \middle| \psi_2 \right\rangle$$

care prin scăderea membru cu membru, conduce la

$$(a_2 - a_1)\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0 \Rightarrow \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$$

Se constată astfel că *atunci când rădăcinile ecuației* $\Delta(a) = 0$ *sunt distincte, acestora le vor corespunde* ***n*** *vectori, ortogonali doi câte doi, care prin normare vor forma o bază ortonormată pentru* S_n*, alcătuită numai din vectori proprii ai operatorului* $\hat{a}$. În cazul când $\Delta(a)$ *admite rădăcini multiple*, ne vom confrunta cu valori proprii ***degenerate***, *ordinul* ***f*** *de multiplicitate* numindu-se ***grad de degenerescență*** al valorii proprii. Recapitulând, vom afirma că *pentru orice operator hermitic* $\hat{a}$*, există o bază ortonormată a spațiului* S_n*, asupra vectorilor căruia acționează operatorul, compusă numai din vectori proprii ai operatorului*. Într-adevăr să considerăm un vector propriu ψ_1 oarecare, însă presupus normat, ce corespunde unei valori proprii a_1 în ecuația cu valori proprii $\hat{a}\psi = a\psi$. Dacă vectorul ψ este ortogonal pe ψ_1 și vectorul $\hat{a}\psi$ va fi, de asemenea, ortogonal pe ψ_1

$$\langle \psi_1 | \psi \rangle = 0 \Rightarrow \left\langle \psi_1 \middle| \hat{a}\psi \right\rangle = \left\langle \hat{a}\psi_1 \middle| \psi \right\rangle = a_1 \langle \psi_1 | \psi \rangle = 0$$

Vectorii ψ ortogonali pe ψ_1 generează un subspațiu vectorial ***n-1*** dimensional S_{n-1} din care vom alege un vector propriu ψ_2, corespunzând valorii proprii a_2 *diferită de*, sau *egală cu* a_1. Mulțimea vectorilor ψ din subspațiul S_{n-1} ortogonali pe ψ_2 vor genera subspațiul S_{n-2}. Toți acești vectori vor fi ortogonali atât pe ψ_1, cât și pe ψ_2. Procedeul continuă, rezultând în final un șir de vectori proprii $\psi_2, ..., \psi_n$ ai operatorului $\hat{a}$ ortogonali unul pe altul și care pot fi presupuși normați.Dacă vectorilor proprii $\psi^{(m)}$ ai operatorului hermitic $\hat{a}$ (***m = 1, 2,..., k***) le corespunde aceeași valoare proprie a_0 în ecuația cu valori proprii $\hat{a}\psi^{(m)} = a_0\psi^{(m)}$ (***m = 1, 2,..., k***), avem $\hat{a}(\sum_m c_m \psi^{(m)}) = a_0(\sum_m c_m \psi^{(m)})$, rezultând că *toate combinațiile liniare ale acestor vectori proprii vor fi vectori proprii cărora le corespunde valoarea proprie* a_0. Există așadar, un spațiu ***k***-dimensional, generat de vectorii proprii cărora le corespunde aceeași valoare proprie a_0. Acești vectori proprii formează o bază ortonormată în spațiul vectorial ***k***-dimensional astfel generat, însă aplicând acestor vectori proprii transformări unitare se pot obține o infinitate de baze ortonormate.

Astfel, *există un operator unitar* $\hat{U}$ *care trece vectorii bazei* $\psi' \equiv \{\psi'_1, \psi'_2, ..., \psi'_n\}$ *în vectorii bazei* $\psi \equiv \{\psi_1, \psi_2, ..., \psi_n\}$. Operatorul $\hat{a}$ este reprezentat în baza ψ' prin matricea $\hat{a}'$ cu elementele de matrice a'_{ij}, iar operatorul unitar $\hat{U}$ de matricea $\hat{U}'$ cu elementele $\hat{U}'_{ij}$. Avem deci $a'_{ij} = \left\langle \psi'_i \middle| \hat{a}\, \psi'_j \right\rangle$ $U'_{ij} = \left\langle \psi'_i \middle| \hat{U}\, \psi'_j \right\rangle = \left\langle \psi'_i \middle| \psi_j \right\rangle$.

Calculăm elementele de matrice ale matricii produs $\hat{U}^{-1}\hat{a}'\hat{U}$:

$$(\hat{U}'^{-1}\hat{a}'\hat{U}')_{ij} = \left\langle \psi'_i \middle| \hat{U}^{-1}\hat{a}\hat{U}\, \psi'_j \right\rangle = \left\langle \hat{U}\, \psi'_i \middle| \hat{a}\, \psi'_j \right\rangle =$$

$$= \left\langle \psi_i \middle| \hat{a}\, \psi_j \right\rangle = a_j \left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = a_j\, \delta_{ji}$$

Se constată că *matricea acestor elemente de matrice este o* ***matrice diagonală****, adică o matrice în care numai elementele conținute în diagonala principală sunt diferite de zero. Există* aşadar, *pentru fiecare matrice hermitică asociată operatorului hermitic* $\hat{a}'$ *o matrice unitară* $\hat{U}'$, *astfel încât* $\hat{U}'^{-1}\hat{a}'\hat{U}'$ *să fie o matrice diagonală*. Cu alte cuvinte, matricea unitară $\hat{U}'$ a ***diagonalizat*** matricea $\hat{a}'$ sau *a redus-o la forma diagonală. Elementele conținute în diagonala principală ale matricii diagonale sunt valorile proprii ale operatorului* $\hat{a}$, *iar elementele de pe coloana* j *a matricii* $\hat{U}'$ *reprezintă componentele vectorului propriu* ψ_j *în baza* ψ' .

♦ *Valorile proprii* λ *ale operatorilor unitari sunt de forma* $\lambda = exp(\, i\alpha)$, *cu* α *real.* În adevăr, $\left\langle \hat{U}\, \psi \middle| \hat{U}\, \psi \right\rangle = \langle \psi | \psi \rangle = \langle \lambda\psi | \lambda\psi \rangle = \lambda^* \lambda \langle \psi | \psi \rangle = |\lambda|^2 \langle \psi | \psi \rangle$ din care rezultă forma specificată pentru λ.

♦ În sfârşit, am demonstrat cu altă ocazie că *pentru ca cei doi operatori hermitici să admită un sistem complet de valori proprii comune, este necesar şi suficient ca operatorii să comute. Spațiul vectorial generat de stările cuantice ale unui sistem cuantic, numit* ***spațiu Hilbert****, nu este finit dimensional*, fiind definit de totalitatea funcțiilor $\psi(x_1, x_2, ..., x_n)$ normabile. În acest spațiu se definesc noțiunile de *normă* şi *produs scalar*, prin relațiile (5.46) – (5.49).