

# Equação de Schrödinger para o operador de evolução temporal

Encontramos a forma infinitesimal para o operador de evolução temporal

$$U(t_0 + dt, t_0) = 1 - \frac{iHdt}{\hbar}$$

Vimos que o operador de evolução temporal satisfaz a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = HU(t, t_0), \quad \text{com } \lim_{t \rightarrow t_0} U(t, t_0) = 1$$

Achamos também a equação de Schrödinger para o ket  $|\alpha, t_0; t\rangle$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle = H|\alpha, t_0; t\rangle$$

mas como  $U(t, t_0)|\alpha, t_0\rangle = |\alpha, t_0; t\rangle$ , basta resolver a equação para operador de evolução temporal que teremos o futuro do ket. Dividiremos o problema em 3 casos:

- 1)  $H(t) = H$  (Hamiltoniana não depende do tempo)
- 2)  $[H(t), H(t')] = 0 \forall t \text{ e } t'$  (Hamiltoniana depende do tempo, mas os  $H$ 's comutam em instantes diferentes)
- 3)  $[H(t), H(t')] \neq 0$  para  $t \neq t'$  (Hamiltoniana depende do tempo, mas os  $H$ 's não comutam em instantes diferentes)

## O operador de evolução temporal

1<sup>o</sup> Caso:  $H(t) = H$  (Hamiltoniana não depende do tempo)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = HU(t, t_0) \rightarrow U(t, t_0) = \exp \left[ \frac{-iH(t - t_0)}{\hbar} \right]$$

Para provar isso, substitua na equação de Schrödinger, a expansão:

$$\exp \left[ \frac{-iH(t - t_0)}{\hbar} \right] = 1 + \left[ \frac{-iH(t - t_0)}{\hbar} \right] + \frac{1}{2!} \left[ \frac{-iH(t - t_0)}{\hbar} \right]^2 + \dots$$

isso permite encontrar

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) &= i\hbar \left( \left[ \frac{-iH}{\hbar} \right] + \frac{1}{2!} \left[ \frac{-H^2 2(t - t_0)}{\hbar^2} \right] + \dots \right) = \\ &= H \left( 1 + \left[ \frac{-iH(t - t_0)}{\hbar} \right] + \dots \right) = HU(t, t_0) \end{aligned}$$

note que a solução respeita a condição de contorno  $\lim_{t \rightarrow t_0} U(t, t_0) = 1$

Uma outra forma de fazer isso é tomar um número infinito de evoluções temporais infinitesimais:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[ 1 - \frac{(iH/\hbar)(t - t_0)}{N} \right]^N = \exp \left[ \frac{-iH(t - t_0)}{\hbar} \right]$$

## O operador de evolução temporal

**2<sup>o</sup> Caso:**  $[H(t), H(t')] = 0 \forall t \text{ e } t'$  (Hamiltoniana depende do tempo, mas os  $H$ 's comutam em instantes diferentes). A solução proposta é:

$$U(t, t_0) = \exp \left[ -\left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t dt' H(t') \right]$$

que pode ser verificada pela estratégia de expansão, como no primeiro caso.

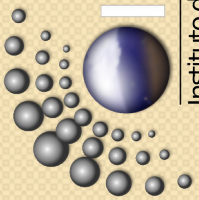
Um exemplo interessante é de uma partícula com spin em um campo magnético fixo em uma direção, mas variável no tempo em intensidade

Para perceber que a forma de solução proposta tem sentido, resolva a equação para a função  $w(t)$

$$i\hbar \frac{dw}{dt} = h(t)w(t) \rightarrow \frac{dw}{w} = \frac{-ih(t)dt}{\hbar} \rightarrow \int_{w(t_0)}^{w(t)} \frac{dw}{w} = \int_{t_0}^t \frac{-ih(t)dt}{\hbar}$$

$$\ln w(t) \Big|_{w(t_0)}^{w(t)} = \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t h(t')dt' \rightarrow \ln w(t) - \ln w(t_0) = \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t h(t')dt'$$

e encontre a forma proposta  $w(t) = \exp \left[ \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t h(t')dt' \right]$ , pois  $w(t_0) = 1$



## O operador de evolução temporal

A importância da relação de comutação de  $H$ 's em instantes diferentes, vem da propriedade  $U(t_2, t_1)U(t_1, t_0) = U(t_2, t_0)$  que pode ser escrita por

$$\exp\left[-\left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t_1}^{t_2} dt' H(t')\right] \exp\left[-\left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^{t_1} dt' H(t')\right] = \exp\left[-\left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^{t_2} dt' H(t')\right]$$

Note que isso só é verdade se  $\exp(A)\exp(B) = \exp(A+B)$ , e isso exige  $[A, B] = 0$  (mostre isso, usando a expansão da exponencial em ambos os lados)

**3<sup>o</sup> Caso:**  $[H(t), H(t')] \neq 0$  para  $t \neq t'$  (Hamiltoniana depende do tempo, mas os  $H$ 's não comutam em instantes diferentes). A solução formal é:

$$U(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n H(t_1)H(t_2)\dots H(t_n)$$

Um exemplo interessante é de uma partícula com spin em um campo magnético variável no tempo em sua direção e em intensidade.

*Mostre que caso 3 respeita casos 1 e 2. Em FI001 teremos basicamente Hamiltonianas que não dependem do tempo (como no caso 1).*

## Autokets de energia

Se  $[H, A] = 0 \rightarrow$  fácil, pois autokets de  $A$  também são autokets de  $H$ , ou seja  $H|a'\rangle = E_{a'}|a'\rangle$ . Para saber o futuro, usamos  $U(t, t_0)$  na base  $|a'\rangle$

$$\begin{aligned} \exp\left[\frac{-iHt}{\hbar}\right] &= \mathbb{1} \times \exp\left[\frac{-iHt}{\hbar}\right] \times \mathbb{1} = \sum_{a''} |a''\rangle\langle a''| \exp\left[\frac{-iHt}{\hbar}\right] \sum_{a'} |a'\rangle\langle a'| = \\ &= \sum_{a'a''} |a''\rangle\langle a''| \exp\left[\frac{-iE_{a'}t}{\hbar}\right] |a'\rangle\langle a'| = \sum_{a'} |a'\rangle \exp\left[\frac{-iE_{a'}t}{\hbar}\right] \langle a'| \end{aligned}$$

Considere o ket

$$|\alpha, t_0 = 0\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle\langle a'|\alpha, t_0 = 0\rangle = \sum_{a'} C_{a'}(t = 0)|a'\rangle$$

A aplicação direta do operador de evolução temporal sobre esse ket, fornece

$$\begin{aligned} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle &= \exp\left[\frac{-iHt}{\hbar}\right]|\alpha, t_0 = 0\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle \exp\left[\frac{-iE_{a'}t}{\hbar}\right] \langle a'|\alpha, t_0 = 0\rangle = \\ &= \sum_{a'} C_{a'}(t)|a'\rangle, \text{ onde } C_{a'}(t) = \exp\left[\frac{-iE_{a'}t}{\hbar}\right] C_{a'}(t = 0) \end{aligned}$$

Um caso especial interessante:  $\begin{cases} |\alpha, t_0 = 0\rangle = |a'\rangle \\ |\alpha, t_0 = 0; t\rangle = \exp\left[\frac{-iE_{a'}t}{\hbar}\right]|a'\rangle \end{cases}$

O estado não muda com o tempo. Só ganha uma fase global

## Autokets de energia

Se  $[H, A] = 0 \rightarrow$  e inicialmente o ket é autoket de  $A$  e  $H$ , ele permanece sendo, quando o relógio, começa a rolar. Ou seja, observáveis compatíveis com  $H$  são “constantes de movimento”. Isto é,

$$\text{se } \begin{cases} [A, B] = [B, C] = [A, C] = \dots = 0 \\ [A, H] = [B, H] = [C, H] = \dots = 0 \end{cases}$$

$$U(t, t_0) \text{ pode ser escrito por: } \exp\left[-\frac{iHt}{\hbar}\right] = \sum_{K'} |K'\rangle \exp\left[\frac{-iE_{K'}t}{\hbar}\right] \langle K'|$$

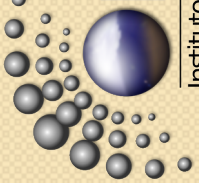
onde  $K = A, B, C, \dots$  e  $|K'\rangle = |a', b', c', \dots\rangle$ .

$$\text{Assim, se } |\alpha, t_0 = 0\rangle = |K'\rangle \rightarrow |\alpha, t_0 = 0, t\rangle = \exp\left[\frac{-iE_{K'}t}{\hbar}\right] |K'\rangle.$$

$|K'\rangle$  é estacionário, pois se medirmos qualquer uma das observáveis ( $A, B, C, \dots$ ) em  $t$ , encontraremos o mesmo resultado que havíamos medido em  $t=0$

### Boas Práticas:

É fundamental achar um conjunto completo de observáveis que comutam entre si e com  $H$ . Na base comum destas observáveis, é possível escrever não só um ket arbitrário de forma precisa, mas o seu futuro. Basta escrevê-lo em função destes autokets e aplicar a fórmula acima.



## Dependência temporal de valores esperados

Suponha  $[H, A] = 0$  e que no instante  $t = 0$  o sistema se encontra em um autoket de  $A$ . Sabemos que no futuro, ele estaria em:  $|a', t_0 = 0; t\rangle = U(t, 0)|a'\rangle$ . Que tal olharmos  $\langle B \rangle$ , onde  $B$  pode ou não comutar com  $A$  ou  $H$ ?

$$\langle B \rangle(t) = \langle a' | U^\dagger(t, 0) B U(t, 0) | a' \rangle = \langle a' | \exp\left[\frac{+iE_{a'}t}{\hbar}\right] B \exp\left[\frac{-iE_{a'}t}{\hbar}\right] | a' \rangle = \langle a' | B | a' \rangle$$

$|a'\rangle$  é dito estado estacionário, pois  $\langle B \rangle(t) = \langle a' | B | a' \rangle$  é independente do tempo.

Suponha agora  $|\alpha, t_0 = 0\rangle = \sum_{a'} C_{a'} |a'\rangle$

$$\langle B \rangle(t) = \left\{ \sum_{a'} C_{a'}^* \langle a' | \exp\left[\frac{+iE_{a'}t}{\hbar}\right] \right\} B \left\{ \sum_{a''} C_{a''} \exp\left[\frac{-iE_{a''}t}{\hbar}\right] | a'' \rangle \right\}$$

onde usamos  $U(t, 0) \sum_{a''} C_{a''} |a''\rangle = \sum_{a''} C_{a''} \exp\left[\frac{-iE_{a''}t}{\hbar}\right] |a''\rangle$

$$\text{Assim } \langle B \rangle(t) = \sum_{a' a''} C_{a'}^* C_{a''} \langle a' | B | a'' \rangle \exp\left[\frac{-i(E_{a''} - E_{a'})t}{\hbar}\right]$$

o valor esperado é a combinação de termos oscilatórios de frequência

$$\omega_{a'' a'} = \frac{E_{a''} - E_{a'}}{\hbar}, \text{ as frequências de Bohr}$$

## Precessão de spin – um bom exemplo

A Hamiltoniana de um sistema de spin 1/2 (momento magnético  $\frac{e\hbar}{2m_e c}$ ) sujeito

à um campo magnético externo  $\mathbf{B}$  é:  $H = -\left(\frac{e}{m_e c}\right)\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}$

Tomemos  $\mathbf{B}$  estático, na direção  $\hat{z} \rightarrow H = -\left(\frac{eB}{m_e c}\right)S_z$

Como  $H \propto S_z \rightarrow [H, S_z] = 0$

Quais são os autokets e autovalores de  $H$ ?

$|\pm\rangle$  com autovalores  $\mp \frac{e\hbar B}{2m_e c}$  e frequência de Bohr  $\omega = \left|\frac{E_+ - E_-}{\hbar}\right| = \frac{|e|B}{m_e c}$

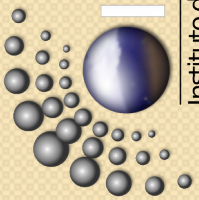
$\therefore E_{\pm} = \pm \frac{\hbar\omega}{2}$ . Assim, a Hamiltoniana pode ser escrita por  $H = \omega S_z$ .

Conhecer  $H$  é conhecer o operador evolução temporal  $U(t, 0) = \exp\left[\frac{-i\omega S_z t}{\hbar}\right]$

Tomemos em  $t=0$ ,  $|\alpha, t_0 = 0\rangle = C_+|+\rangle + C_-|-\rangle$ . Este ket no futuro é:

$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = U(t, 0)|\alpha, t_0 = 0\rangle = \left\{\exp\left[\frac{-i\omega S_z t}{\hbar}\right]\right\}\{C_+|+\rangle + C_-|-\rangle\}$

$\therefore |\alpha, t_0 = 0; t\rangle = C_+ \exp\left[\frac{-i\omega t}{2}\right]|+\rangle + C_- \exp\left[\frac{+i\omega t}{2}\right]|-\rangle$





## Precessão de spin – dois casos

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = C_+ \exp\left[\frac{-i\omega t}{2}\right] |+\rangle + C_- \exp\left[\frac{+i\omega t}{2}\right] |-\rangle$$

Caso 1:  $C_+ = 1$  e  $C_- = 0 \rightarrow |\alpha, t_0 = 0; t\rangle = \exp\left[\frac{-i\omega t}{2}\right] |+\rangle$

Sem surpresas, pois  $|+\rangle$  é uma estado estacionário (autoket da Hamiltoniana)

Caso 2:  $|\alpha\rangle = |S_x, +\rangle \rightarrow C_+ = C_- = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[\frac{-i\omega t}{2}\right] |+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[\frac{+i\omega t}{2}\right] |-\rangle$$

Qual é a probabilidade de obtermos  $|S_x, \pm\rangle$  no futuro?

Que tal,  $|\langle S_x, \pm | \alpha, t_0 = 0; t \rangle|^2 =$

$$= \left| \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle + | \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \langle - | \right] \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[\frac{-i\omega t}{2}\right] |+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left[\frac{+i\omega t}{2}\right] |-\rangle \right] \right|^2 =$$

$$= \left| \frac{1}{2} \exp\left[\frac{-i\omega t}{2}\right] \pm \frac{1}{2} \exp\left[\frac{+i\omega t}{2}\right] \right|^2 \begin{cases} \cos^2 \frac{\omega t}{2} & \text{para } |S_x, +\rangle \\ \sin^2 \frac{\omega t}{2} & \text{para } |S_x, -\rangle \end{cases}$$

Note que a soma é 1 e que o ket está rodando. Quanto vale  $\langle S_x \rangle$ ?

$$\langle S_x \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos^2 \frac{\omega t}{2} - \frac{\hbar}{2} \sin^2 \frac{\omega t}{2} = \frac{\hbar}{2} \cos \omega t \text{ oscila com frequência } \omega$$

$$\langle A \rangle = \sum_{a'} a' |\langle a' | \alpha \rangle|^2. \text{ Mostre que } \langle S_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin \omega t; \langle S_z \rangle = 0$$

usei  $\cos 2a = \cos^2 a - \sin^2 a$ .

# Amplitude de Correlação e relação de incerteza tempo-energia

Isso começa com a pergunta: Quão similar ao ket  $|\alpha, t_0\rangle$  é o ket  $|\alpha, t_0; t\rangle$ ?

$C(t) \equiv \langle \alpha, t_0 | \alpha, t_0; t \rangle = \langle \alpha, t_0 | U(t, 0) | \alpha, t_0 \rangle$  é uma medida disto.

Definimos:  $|C(t)| \equiv$  semelhança

Exemplo 1: tome  $|\alpha, t_0 = 0\rangle = |a'\rangle$ , um autoket de  $H$

$C(t) = \langle a' | a', t_0 = 0; t \rangle = \exp\left(\frac{-iE_{a'}t}{\hbar}\right) \rightarrow$  o módulo de  $C(t)$  é  $|C(t)| = 1, \forall t$ .

Exemplo 2: tome  $|\alpha, t_0 = 0\rangle = \sum_{a'} C_{a'} |a'\rangle$ ,

$C(t) = \left(\sum_{a'} C_{a'}^* \langle a' | \right) \cdot \left[\sum_{a''} C_{a''} \exp\left(\frac{-iE_{a''}t}{\hbar}\right) |a''\rangle\right] = \sum_{a'} |C_{a'}|^2 \exp\left(\frac{-iE_{a''}t}{\hbar}\right)$

Note que  $C(0) = 1$ . O que esperar de  $C(\infty)$ ?  $C(\infty) \rightarrow 0$ .

# Amplitude de Correlação e relação de incerteza tempo-energia

Suponha agora, um contínuo de energias. Vale a seguinte substituição:

$$\sum_{a'} \longrightarrow \int dE \rho(E) \quad \text{e} \quad C_{a'} \longrightarrow g(E)|_{E \approx E_{a'}}$$

compare  $\begin{cases} C(t) = \sum_{a'} |C_{a'}|^2 \exp\left(\frac{-iE_{a'}t}{\hbar}\right) \\ C(t) = \int dE |g(E)|^2 \rho(E) \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) \end{cases}$

com a condição de normalização  $\int dE |g(E)|^2 \rho(E) = 1$

Em uma situação realista  $|g(E)|^2 \rho(E)$  tem um pico em  $E = E_0$  e largura  $\Delta E$ .  
Reescreva  $C(t)$  na seguinte forma:

$$C(t) = \exp\left(\frac{-iE_0t}{\hbar}\right) \int dE \underbrace{|g(E)|^2 \rho(E)}_{\text{Isso é zero se}} \underbrace{\exp\left(\frac{-i(E - E_0)t}{\hbar}\right)}_{\text{Oscila muito se}}$$

$$\text{Isso é zero se } \begin{cases} E > E_0 + |\Delta E| \\ E < E_0 - |\Delta E| \end{cases}$$

$$\text{Oscila muito se } \left| \frac{(E - E_0)t}{\hbar} \right| \gg 1$$

Para evitar mudanças em  $C(t)$ , é preciso oscilar pouco na região:

$$E_0 - |\Delta E| < E < E_0 + |\Delta E|. \text{ Para mudanças em } C(t), \underline{\Delta E \cdot t > \hbar}$$

# Amplitude de Correlação e relação de incerteza tempo-energia

Como exemplo, tomemos:

$$C(t) = \exp\left(\frac{-iE_0 t}{\hbar}\right) \int dE |g(E)|^2 \rho(E) \exp\left(\frac{-i(E - E_0)t}{\hbar}\right), \text{ com } E_0 = 0$$

e  $|g(E)|^2 \rho(E) = \frac{1}{\pi^{1/2} d} \exp\left[-\frac{E^2}{d^2}\right]$  que respeita a condição de normalização

$\int_{-\infty}^{+\infty} dE |g(E)|^2 \rho(E) = 1$ . Desta forma,  $C(t)$  fica:

$$C(t) = \frac{1}{\pi^{1/2} d} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \exp\left[-\frac{E^2}{d^2}\right] \exp(-iEt)$$

Note que a largura  $\Delta E$  da Gaussiana é  $d$  e que estamos utilizando unidades atômicas, onde  $\hbar = 1$ . Note também que ao escrever  $\exp(-iEt) = \cos Et - i \sin Et$ , a integral envolvendo  $\sin Et$  é nula, pois o integrando é ímpar. Assim, nosso problema se reduz a analisar:

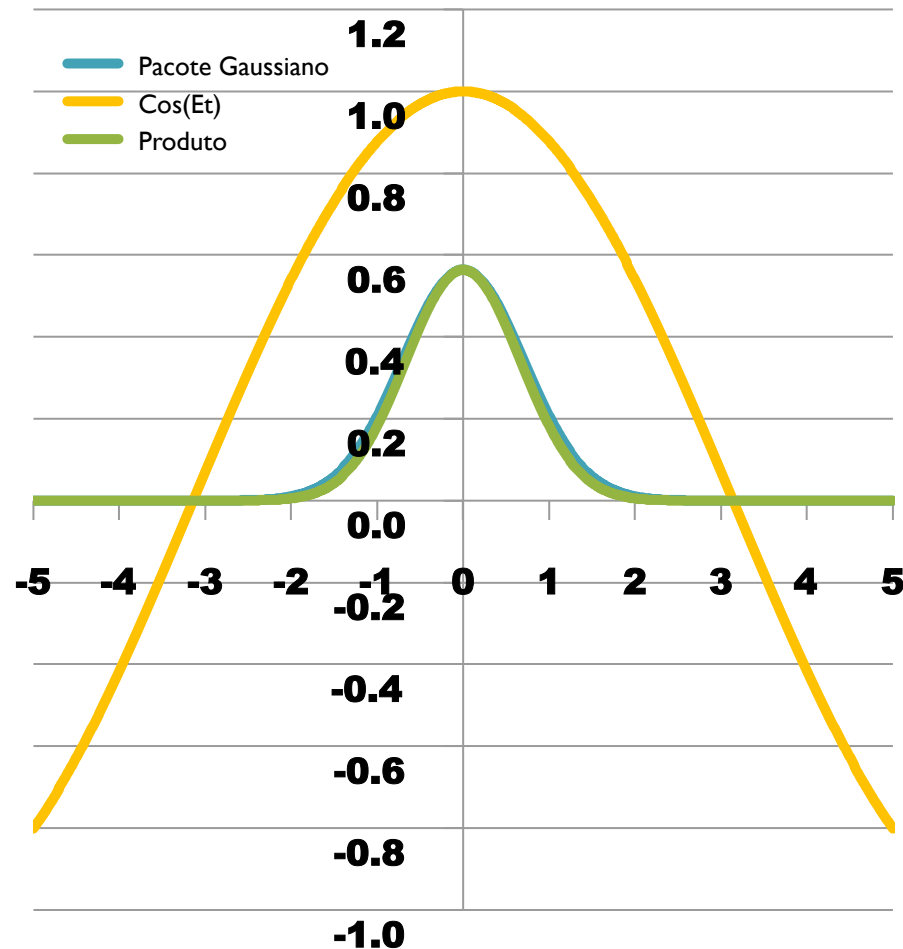
$$C(t) = \frac{1}{\pi^{1/2} d} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \exp\left[-\frac{E^2}{d^2}\right] \cos(Et)$$

Queremos ilustrar a afirmação: Para evitar mudanças em  $C(t)$ , é preciso que o  $\cos(Et)$  oscile pouco na região:  $-d < E < d$ . Para mudanças em  $C(t)$ , vale a relação de incerteza  $d \cdot t > 1$  (unidades atômicas).

## Relação de incerteza tempo-energia

$$\Delta E = d = 1; \quad t = 0,5$$

$$\text{Semelhança} = |C(t)| = 0,94$$

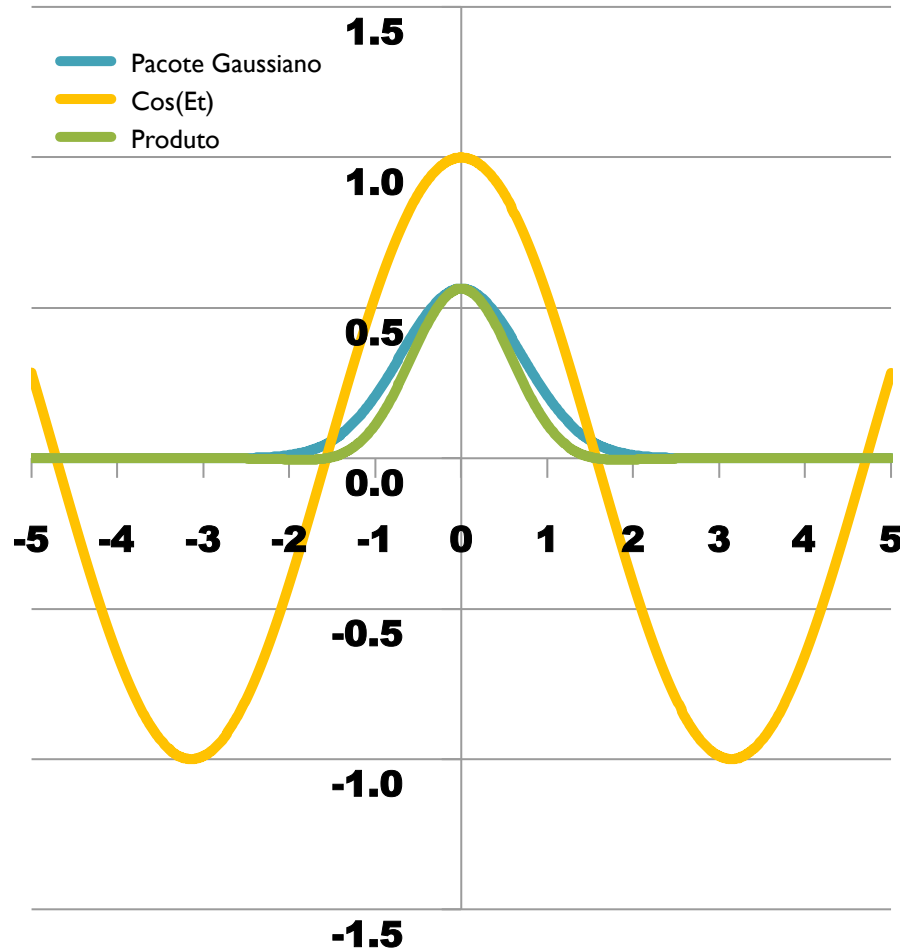


Para  $t$  pequeno,  $\cos(et)$  não oscila na região do pacote gaussiano e a semelhança fica próxima de 1

# Relação de incerteza tempo-energia

$$\Delta E = d = 1; \quad t = 1$$

$$\text{Semelhança} = |C(t)| = 0,78$$

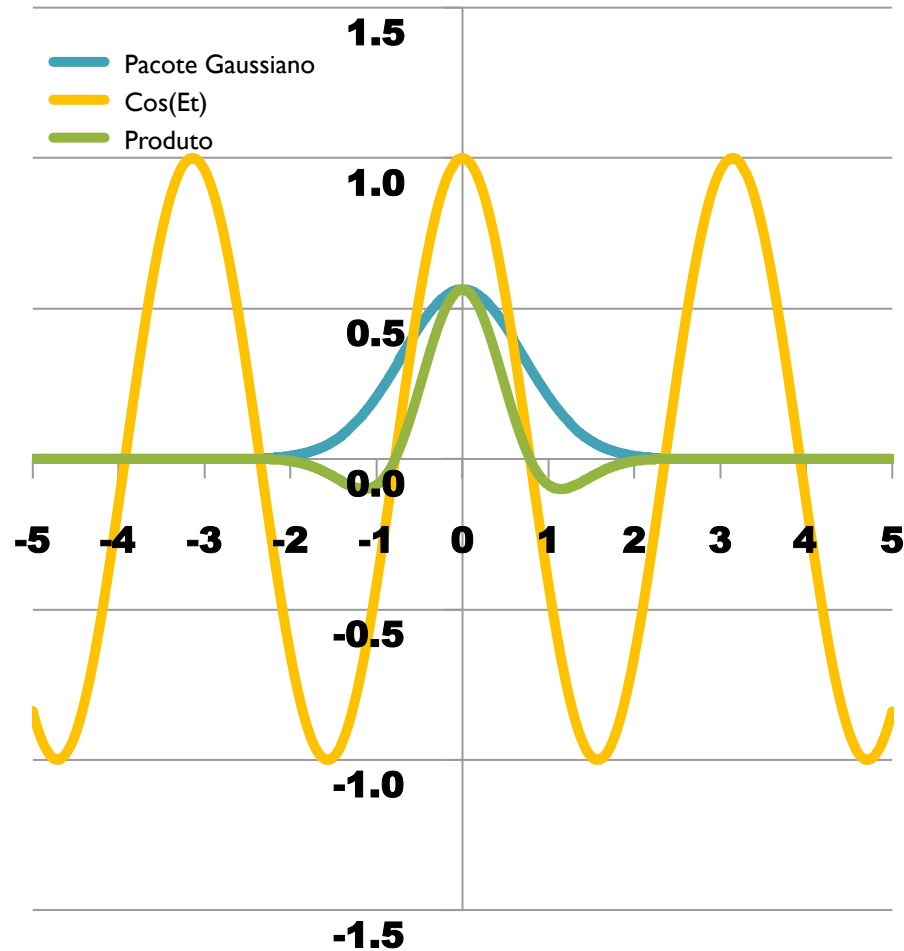


Para  $t$  próximo do limite da relação de incerteza,  $\cos(et)$  começa a oscilar na região do pacote gaussiano e a semelhança começa a mudar

## Relação de incerteza tempo-energia

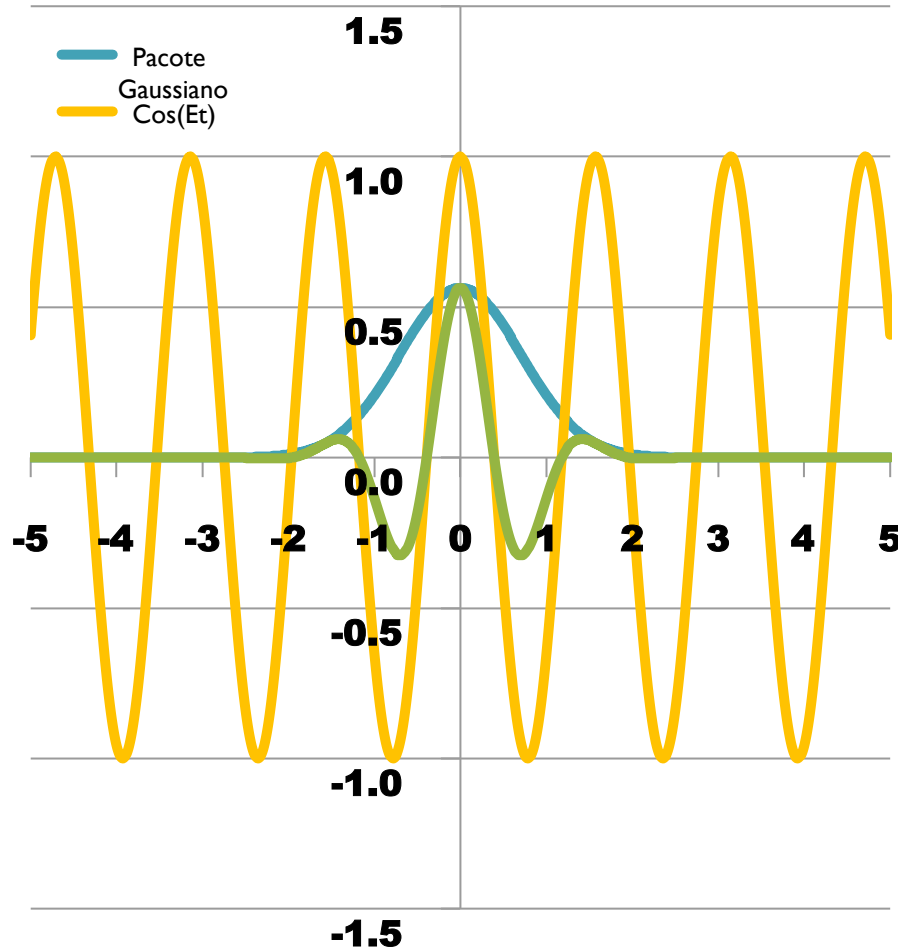
$$\Delta E = d = 1; \quad t = 2$$

$$\text{Semelhança} = |C(t)| = 0,37$$



Quando  $t$  cresce,  $\cos(et)$  oscila na região do pacote gaussiano e a semelhança se afasta de 1

# Relação de incerteza tempo-energia



$$\Delta E = d = 1; \quad t = 4$$

$$\text{Semelhança} = |C(t)| = 0,02$$

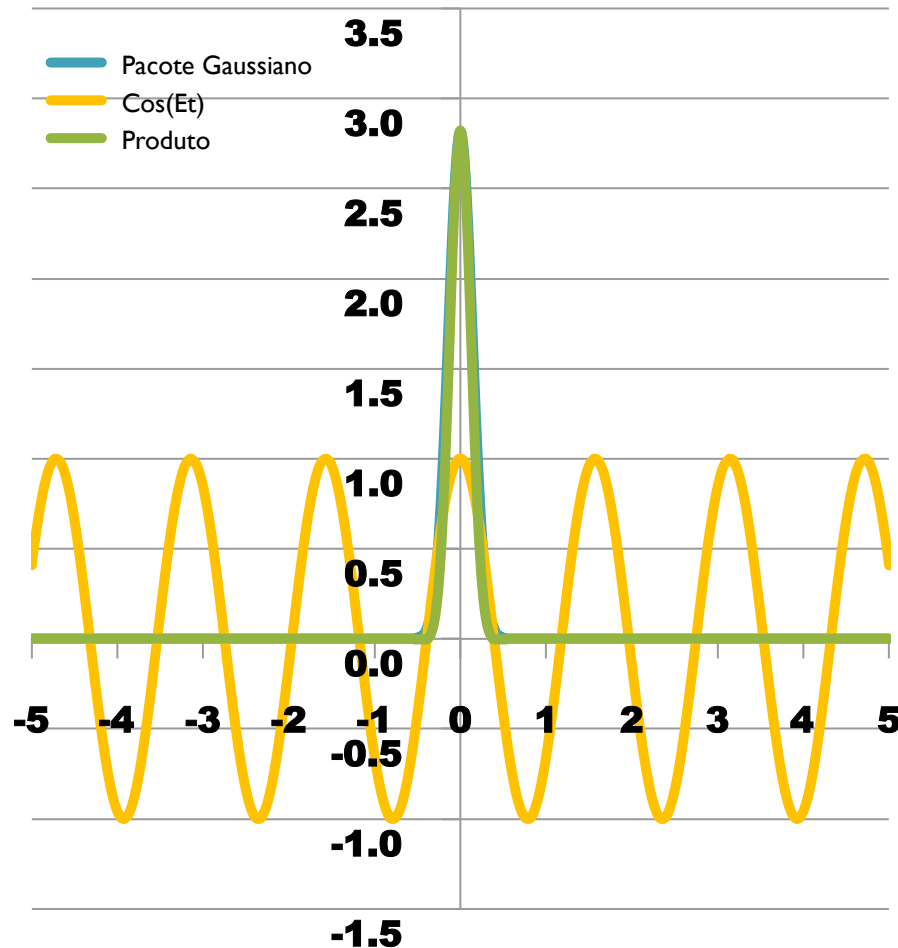
Para  $t$  grande,  $\cos(et)$  oscila muito na região do pacote gaussiano e a semelhança fica próxima de zero. O resultado da integral muda muito, pois há um cancelamento das contribuições positivas e negativas.



# Relação de incerteza tempo-energia

$$\Delta E = d = 0,2; \quad t = 4$$

$$\text{Semelhança} = |C(t)| = 0,85$$

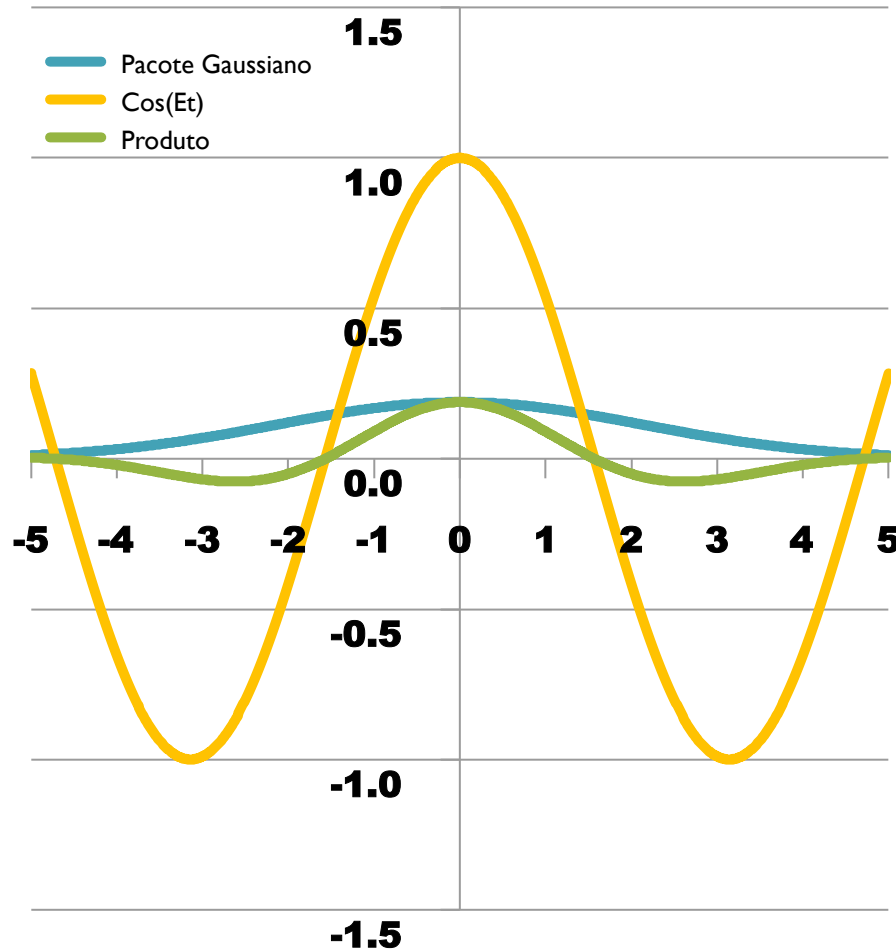


Se  $d$  diminui, o mesmo  $t=4$  faz agora  $\cos(et)$  oscilar pouco na região do pacote gaussiano e a semelhança fica próxima de 1

# Relação de incerteza tempo-energia

$$\Delta E = d = 3; \quad t = 1$$

$$\text{Semelhança} = |C(t)| = 0,09$$



Se  $d$  cresce,  $t$ 's pequenos já fazem o  $\cos(et)$  oscilar na região do pacote gaussiano e a semelhança se afasta de 1

# Relação de incerteza tempo-energia

Comentários sobre:  $\Delta E \Delta t > \hbar$

- 1) Se a largura em energia é estreita (estado quase estacionário), é preciso esperar muito para que haja oscilações da exponencial na região da Gaussiana e a semelhança demora para mudar de 1.
- 2) Se a Gaussiana é larga (grande mistura de estados estacionários, rapidamente a exponencial oscila e cancela contribuições positivas com as negativas e) a semelhança se afasta de 1.
- 3) Se diminuir a largura de distribuição de energias do sistema, é preciso aumentar a espera para grandes mudanças. Para diminuir a espera de grandes mudanças é preciso aumentar a largura da distribuição de energias do sistema.

Convido um aluno a trazer um outro exemplo da relação de incerteza tempo-energia para mostrar no início da próxima aula. Livre escolha.