Cabrera

§ DINÂMICA QUÂNTICA

Evolução temporal e Equação de Schrödinger

Tempo t_0 : $|\alpha\rangle$

Tempo $t > t_0$: $|\alpha, t_0; t\rangle$

Requerimento de continuidade:

$$\lim_{t \to t_0} |\alpha, t_0; t\rangle = |\alpha\rangle \quad ,$$

ou $$|\alpha, t_0; t_0\rangle = |\alpha, t_0\rangle \equiv |\alpha\rangle$$

Queremos determinar a evolução com o tempo:

$$|\alpha, t_0\rangle = |\alpha\rangle \longrightarrow |\alpha, t_0; t\rangle$$

Pergunta: Como o estado muda por uma translação temporal $t_0 \longrightarrow t$?

Como no caso das translações espaciais, ambos kets estão ligados por um operador, que aqui chamamos de Operador de evolução temporal $\mathcal{U}(t, t_0)$:

$$|\alpha, t_0; t\rangle = \mathcal{U}(t, t_0)|\alpha, t_0\rangle .$$

Devemos requerer que o operador seja unitário, dada a interpretação probabilística dos kets. Supondo que os estados podem ser expandidos na base completa $\{|a'\rangle\}$ de algum observável A, temos

$$|\alpha, t_0\rangle = \sum_{a'} c_{a'}(t_0)\, |a'\rangle$$

$$|\alpha, t_0; t\rangle = \sum_{a'} c_{a'}(t)\, |a'\rangle ,$$

e em geral

$$|c_{a'}(t)| \neq |c_{a'}(t_0)| .$$

Mas a condição de unitaridade se expressa por

$$\langle \alpha, t_0 | \alpha, t_0\rangle = \sum_{a'} |c_{a'}(t_0)|^2 = \langle \alpha, t_0; t | \alpha, t_0; t\rangle$$

$$= \sum_{a'} |c_{a'}(t)|^2 ,$$

e se os estados estão normalizados:

$$1 = \sum_{a'} |c_{a'}(t_0)|^2 = \sum_{a'} |c_{a'}(t)|^2$$

Em termos do operador $\mathcal{U}$ temos:

$$\mathcal{U}^{\dagger}(t, t_0)\, \mathcal{U}(t, t_0) = 1$$

Requeremos também a propriedade de composição ou de grupo:

$$\mathcal{U}(t_2,t_0) = \mathcal{U}(t_2,t_1)\,\mathcal{U}(t_1,t_0) \quad , \quad t_2 > t_1 > t_0$$

Em particular temos a identidade:

$$\lim_{t_2 \to t_0} \mathcal{U}(t_2,t_0) = \mathcal{U}(t_0,t_0) = 1$$

Construímos primeiro a transformação infinitesimal:

$$|\,\alpha, t_0; t_0+dt\rangle = \mathcal{U}(t_0+dt,t_0)\,|\alpha,t_0\rangle$$

Ela deve estar "perto" da identidade, de maneira que em 1ª ordem escrevemos:

$$\boxed{\mathcal{U}(t_0+dt,t_0) = 1 - i\,\Omega\,dt} \quad ,$$

com Ω um operador hermiteano: $\Omega^\dagger = \Omega$

$$\mathcal{U}^\dagger(t_0+dt,t_0)\,\mathcal{U}(t_0+dt,t_0) =$$

$$= (1+i\Omega\,dt)(1-i\Omega\,dt) = 1 + o(dt^2)$$

O operador Ω tem dimensão de freqüência ou inverso do tempo. Lembramos que na velha teoria quântica, o postulado de Planck-Einstein para o efeito fotoelétrico assumia a relação

$$E = \hbar\omega \quad \text{ou} \quad \omega = E/\hbar .$$

Outra vez, lembramos da mecânica Clássica que a função Hamiltoniana (ou Hamiltoniano) é o gerador infinitesimal da evolução temporal. Então é natural postular a relação:

$$\Omega = \frac{1}{\hbar}\mathcal{H}$$

Em MC, a evolução temporal pode ser entendida como uma transformação canônica

$$(p,q) \xrightarrow{TC} (P,Q).$$

Para o caso infinitesimal:

$$\begin{cases} Q_i = q_i + \delta q_i \\ P_i = p_i + \delta p_i \end{cases}$$

Construímos a TC infinitesimal como uma função de tipo $F_2 = F_2(q,P)$

$$F_2 = \sum_i q_i P_i + \varepsilon\, G(\overset{q}{\cancel{p}}, P),$$

e as equações de transformação são:

$$p_i = \frac{\partial F_2}{\partial q_i} = P_i + \varepsilon \frac{\partial G}{\partial q_i}$$

ou

$$\delta p_i = P_i - p_i = -\varepsilon \frac{\partial G}{\partial q_i}$$

$$Q_i = \frac{\partial F_2}{\partial P_i} = q_i + \varepsilon \frac{\partial G}{\partial P_i} \quad ,$$

ou

$$\delta q_i = Q_i - q_i = \varepsilon \frac{\partial G}{\partial P_i} \simeq \varepsilon \frac{\partial G}{\partial p_i} \quad .$$

Uma aplicação interessante é quando $G = \mathcal{H}$, o Hamiltoniano, e $\varepsilon = dt$, um deslocamento infinitesimal no tempo. Em virtude das equações de Hamilton da mecânica, temos

$$\delta q_i = dt \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i dt = dq_i \quad ,$$

$$\delta p_i = -dt \frac{\partial H}{\partial q_i} = \dot{p}_i dt = dp_i \quad ,$$

de maneira que a evolução temporal pode ser pensada como uma transformação canônica onde o Hamiltoniano é o gerador infintesimal. Lembramos que a função geratriz

$$\sum_i q_i P_i$$

representa a identidade. Assim comparamos o caso clássico com o quântico:

$$\boxed{\sum_i q_i P_i + dt\,\mathcal{H}} \longleftrightarrow \boxed{1 - i\Omega\, dt}$$

A função geratriz clássica tem dimensão de ação ($\hbar$?), de maneira que é "natural" postular

$$\hbar\Omega = \mathcal{H}$$

O operador infinitesimal da evolução temporal se escreve então como:

$$\boxed{\mathcal{U}(t_0+dt, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar}\mathcal{H}\, dt} \quad ,$$

com $\mathcal{H}^\dagger = \mathcal{H}$, hermitiano. Por extensão, chamamos este operador de Hamiltoniano.

Equação de Schrödinger

Exploramos agora a relação fundamental de composição do operador de evolução temporal:

$$\begin{aligned}\mathcal{U}(t+dt, t_0) &= \mathcal{U}(t+dt, t)\,\mathcal{U}(t, t_0) \\ &= \left(1 - \frac{i}{\hbar}\mathcal{H}\, dt\right)\mathcal{U}(t, t_0)\end{aligned}$$

de onde

$$\mathcal{U}(t+dt,t_0)-\mathcal{U}(t,t_0) = -\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}dt\,\mathcal{U}(t,t_0)\ ,$$

e tomando o limite $dt \to 0$, a relação acima pode ser escrita em forma diferencial

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{U}(t,t_0) = \mathcal{H}\,\mathcal{U}(t,t_0)}$$

Esta é chamada de Equação de Schrödinger do operador de evolução temporal. Projetamos esta equação sobre o ket $|\alpha,t_0\rangle$:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{U}(t,t_0)|\alpha,t_0\rangle = \mathcal{H}\,\mathcal{U}(t,t_0)|\alpha,t_0\rangle$$

e obtemos a equação de Schrödinger para o estado $|\alpha,t_0;t\rangle$:

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

Tudo o que precisamos conhecer então é o operador de evolução temporal $\mathcal{U}$, e depois aplicar sobre o ket $|\alpha,t_0\rangle$. Podemos integrar a eq. de Schrödinger formalmente em alguns casos:

i) O Hamiltoniano é um operador independente do tempo. Para $t_0 \to t$, $\mathcal{H}$ não muda. Podemos integrar a equação de movimento:

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial t}(t,t_0) = -\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}\,\mathcal{U}(t,t_0)$$

A solução é uma função exponencial:

$$\mathcal{U}(t,t_0) = A\ \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t-t_0)\right]$$

Unitaridade implica:

$$1 = \mathcal{U}^{\dagger}(t,t_0)\,\mathcal{U}(t,t_0) = A^{*}A = |A|^2 ,$$

de maneira que A é uma fase constante. Escolhemos $A \equiv 1$, porque

$$\lim_{t \to t_0} \mathcal{U}(t,t_0) = 1 \quad \text{(condição inicial)}$$

Uma maneira alternativa de obter o mesmo resultado é compor sucessivas transformações infinitesimais. Seja

$$\Delta t \equiv \frac{t-t_0}{N} , \quad \text{com } N \text{ suficientemente grande}$$

Tomamos: $$\left(1 - \frac{i}{\hbar}\mathcal{H}\Delta t\right)^N$$

e finalmente o limite:

$$\lim_{N\to\infty}\left[1-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}\,\frac{(t-t_0)}{N}\right]^N = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t-t_0)\right]$$

ii) O Hamiltoniano é um operador dependente do tempo, mas Hamiltonianos para tempos diferentes comutam:

$$[\mathcal{H}(t_1), \mathcal{H}(t_2)] = 0$$

A solução formal neste caso é:

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

que é obtida de maneira análoga ao caso anterior

iii) caso $[\mathcal{H}(t_1), \mathcal{H}(t_2)] \neq 0$

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

<u>Série formal de Dyson</u>, será demonstrada mais tarde no estudo de Teoria de Perturbações dependentes do tempo.

§ Autoestados da Energia

Seja A um particular observável com uma base completa $\{|a'\rangle\}$. Assumamos também que o Hamiltoniano é um operador compatível:

$$[A, \mathcal{H}] = 0 .$$

Neste caso, os autoestados de A são também autoestados de $\mathcal{H}$, chamados neste caso de <u>autoestados da energia</u>, com autovalores $E_{a'}$:

$$\mathcal{H}|a'\rangle = E_{a'}|a'\rangle .$$

Expandimos agora o operador $\mathcal{U}$ nesta base. Para simplificar, tomamos $t_0 = 0$:

$$\mathcal{U}(t,0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right) = \sum_{a'}\sum_{a''} |a''\rangle\langle a''| \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)|a'\rangle\langle a'|$$

$$= \sum_{a'} |a'\rangle\langle a'| \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_{a'}t\right)$$

(decomposição espectral do operador $\mathcal{U}$).

Estamos agora em condições de resolver o problema de valores iniciais para o ket $|\alpha, t_0; t\rangle$ em termos da base $\{|a'\rangle\}$.

Escrevemos $|\alpha, t_0=0\rangle = |\alpha\rangle$

$$|\alpha, t_0=0\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle\langle a'|\alpha\rangle = \sum_{a'} c_{a'}\, |a'\rangle$$

Aplicamos agora o operador de evolução temporal:

$$|\alpha, t_0=0; t\rangle = \mathcal{U}(t,0)|\alpha\rangle = \sum_{a'} c_{a'}\, \mathcal{U}(t,0)\, |a'\rangle$$

$$= \sum_{a'} c_{a'} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_{a'}t\right) |a'\rangle = \sum_{a'} c_{a'}(t)\, |a'\rangle,$$

de maneira que os coeficientes lineares mudam com o tempo na forma

$$c_{a'}(t) = c_{a'}(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_{a'}t\right)$$

Neste caso sim temos que

$$|c_{a'}(t)| = |c_{a'}(0)|,$$

quando $[A, \mathcal{H}] = 0$

► <u>Caso particular importante</u>: $|\alpha, t_0=0\rangle = |a'\rangle$

A evolução temporal fornece neste caso

$$|\alpha, t_0=0; t\rangle = |a'\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_{a'}t\right)$$

significa que se o estado inicial do sistema é um ket $|a'\rangle$, autoestado simultâneo de A e $\mathcal{H}$, ele permanece como tal para todo tempo. Neste sentido se fala que um observável compatível com o Hamiltoniano $\mathcal{H}$ do sistema, <u>é uma constante do movimento.</u>

O análogo clássico é

$$\frac{d\,A(p,q)}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i}\dot{p}_i \right)$$

$$= \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

$$= \frac{\partial A}{\partial t} + [A,\mathcal{H}]_{\text{Clássico}}$$

$A(p,q)$ é uma constante do movimento quando $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$, e $\frac{dA}{dt} = 0$. Assim obtemos:

$$[A,\mathcal{H}]_{\text{Clássico}} = 0\,.$$

Voltando para o caso quântico, nossas considerações podem ser generalizadas para vários observáveis que comutam entre si e com o Hamiltoniano:

$$[A,B] = [A,C] = [B,C] = \cdots = 0$$
$$[A,\mathcal{H}] = [B,\mathcal{H}] = [C,\mathcal{H}] = \cdots = 0$$