Os autoestados simultâneos podem ser rotulados por um conjunto de números quântico que expressamos compactamente por $\{|K'\rangle\}$, $|K'\rangle = |a', b', c', \dots \rangle$.
O autovalor correspondente da energia será escrito como $E_{K'}$. Nesta base, a descomposição espectral de $\mathcal{U}(t,0)$ é

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

§ Dependência temporal dos valores médios

Seja B um observável que não necessariamente comuta com A ou $\mathcal{H}$. Assumamos que inicialmente o nosso estado é

$$|\alpha, t_0 = 0\rangle = |a'\rangle$$

Assim:

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

O valor médio de B para tempo arbitrário é:

$$\begin{aligned}
\langle B \rangle_t &= \langle \alpha, t_0 = 0; t | B | \alpha, t_0 = 0; t \rangle \\
&= \langle a' | \mathcal{U}^\dagger(t,0) B \, \mathcal{U}(t,0) | a' \rangle \\
&= \langle a' | e^{\frac{i}{\hbar} E_{a'} t} B \, e^{-\frac{i}{\hbar} E_{a'} t} | a' \rangle = \langle a' | B | a' \rangle
\end{aligned}$$

e obtemos $\langle B \rangle_t = \langle B \rangle_0$, isto é, o valor médio não depende do tempo. Por isso os kets $\{|a'\rangle\}$ são chamados de <u>estados estacionários</u>.

Calculemos agora um valor médio para um estado que inicialmente não é estacionário:

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

$$\langle B \rangle_t = \langle \alpha, t_0=0 | \mathcal{U}^{\dagger}(t,0)\, B\, \mathcal{U}(t,0) | \alpha, t_0=0\rangle$$

$$= \left[\sum_{a'} C^{*}_{a'} \langle a'| \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_{a'} t\right)\right] |B \cdot$$

$$\cdot \left[\sum_{a''} C_{a''} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{a''} t\right) |a''\rangle\right]$$

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

enquanto que

$$\langle B \rangle_0 = \sum_{a'', a'} C^{*}_{a'} C_{a''} \langle a'|B|a''\rangle .$$

Os termos estão modulados por fatores oscilantes no tempo com freqüências dadas por:

§ Variação no tempo dos valores médios

Temos o resultado

$$\langle B \rangle_\alpha (t) = \sum_{a', a''} c^*_{a''} c_{a'} e^{i\omega_{a''a'} t} \langle a'' | B | a' \rangle$$

Tomando a derivada temporal:

$$\partial_t \langle B \rangle = i \sum_{a'a''} c^*_{a''} c_{a'} \left(\frac{E_{a''} - E_{a'}}{\hbar} \right) e^{i\omega_{a''a'} t} \langle a'' | B | a' \rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_{a'', a'} c^*_{a''} c_{a'} e^{i\omega_{a''a'} t} \left[(E_{a''} - E_{a'}) \langle a'' | B | a' \rangle \right]$$

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_{a''a'} c^*_{a''} c_{a'} e^{i\omega_{a''a'} t} \langle a'' | [\mathcal{H}, B] | a' \rangle$$

e identificando a expressão do valor médio, obtemos

$$= -\frac{1}{i\hbar} \langle [\mathcal{H}, B] \rangle_\alpha (t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [B, \mathcal{H}] \rangle_\alpha (t)$$

Resultado:

$$\boxed{\partial_t \langle B \rangle_\alpha (t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [B, \mathcal{H}] \rangle_\alpha (t)}$$

§ Precessão do Spin

Neste caso, não temos análogo clássico. Mas pode ser pensado como um momento magnético intrínseco que se acopla com o campo magnético.

A razão giromagnética do spin do elétron é

$$\gamma^e = \frac{e}{mc} \ ,$$

com

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \ ,$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento magnético. Com um campo magnético aplicado, o Hamiltoniano tem a forma:

$$\boxed{\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \ ,}$$

onde para o elétron, $e = -|e|$

$$\mathcal{H} = \frac{|e|}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

Seja o caso de $\vec{B} = B_z \hat{z}$

$$\mathcal{H} = \frac{|e| B}{mc} S_z$$

Def. Frequência ω de precessão

$$\omega \equiv \frac{|e| B}{mc}$$

O Hamiltoniano fica:

$$\mathcal{H} = \omega S_z$$

Para o operador de evolução temporal obtemos:

$$\mathcal{U}(t,0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\omega S_z t\right)$$

Seja em $t_0 = 0$, um estado arb. $|\alpha\rangle$

$$|\alpha,0\rangle = c_+ |+\rangle + c_- |-\rangle$$

$$|\alpha,0;t\rangle = \mathcal{U}(t,0)|\alpha,0\rangle = c_+ e^{-i\frac{\omega}{2}t} |+\rangle +$$
$$+ c_- e^{i\frac{\omega}{2}t} |-\rangle$$

para o operador S_x temos:

$$S_x|+\rangle = |-\rangle \frac{\hbar}{2}, \quad S_x|-\rangle = |+\rangle \frac{\hbar}{2}$$

$$S_x|\alpha,0;t\rangle = \frac{\hbar}{2}c_+ e^{-\frac{i\omega}{2}t} |-\rangle + \frac{\hbar}{2}c_- e^{\frac{i\omega}{2}t} |+\rangle$$

Calcular:

$$\langle S_x\rangle_\alpha(t) = \left[c_+^* e^{i\omega t} c_- + c_-^* c_+ e^{-i\omega t}\right]\frac{\hbar}{2}$$
$$= 2\,\mathrm{Re}\left(c_+^* c_- e^{i\omega t}\right)\cdot\frac{\hbar}{2}$$

no caso de

$$c_+ = c_- = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Resulta

$$\boxed{\langle S_x\rangle_\alpha(t) = \frac{\hbar}{2}\cos\omega t.}$$

Para a componente S_y do spin, temos:

$$S_y|+\rangle = i\frac{\hbar}{2}|-\rangle \quad , \quad S_y|-\rangle = -i\frac{\hbar}{2}|+\rangle$$

Resulta:

$$S_y|\alpha,0;t\rangle = i\frac{\hbar}{2}c_+ e^{-i\frac{\omega}{2}t}|-\rangle - \frac{i\hbar}{2}c_- e^{i\frac{\omega}{2}t}|+\rangle$$

e para o valor médio:

$$\langle S_y\rangle_\alpha(t) = -i\frac{\hbar}{2}c_+^* c_- e^{i\omega t} + \frac{i\hbar}{2}c_-^* c_+ e^{-i\omega t}$$

$$= \frac{\hbar}{2i}\left[c_+^* c_- e^{i\omega t} - c_+ c_-^* e^{-i\omega t}\right]$$

$$= \hbar \,\mathrm{Im}\left(c_+^* c_- e^{i\omega t}\right) = \frac{\hbar}{2}\mathrm{Im}\, e^{i\omega t}$$

$$\boxed{\langle S_y\rangle_\alpha(t) = \frac{\hbar}{2}\,\mathrm{sen}\,\omega t\,.}$$

Finalmente, para S_z

$$S_z|\alpha,0;t\rangle = \frac{\hbar}{2}c_+ e^{-\frac{i\omega t}{2}}|+\rangle - \frac{\hbar}{2}c_- e^{\frac{i\omega}{2}t}|-\rangle$$

e

$$\langle S_z\rangle_\alpha(t) = \frac{\hbar}{2}\left(|c_+|^2 - |c_-|^2\right) = 0$$

$$\boxed{\langle S_z\rangle_\alpha(t) = 0\,.}$$

$$\omega_{a''a'} \equiv \frac{E_{a''} - E_{a'}}{\hbar}$$

§ Impossibilidade de construir um operador para o tempo

A equação clássica para uma grandeza $A = A(q,p)$ é dada por

$$\frac{dA}{dt} = \left[A(q,p), \mathcal{H} \right]_{\text{Clássico}}$$

Caso considerarmos o tempo como uma grandeza física e não apenas como um parâmetro, $t = t(q,p)$, devemos encontrar:

$$1 = \left[t, \mathcal{H} \right]_{\text{Clássico}} ,$$

e para o caso quântico, $t \to T$ (operador), deveria ser postulada a relação de comutação

Dirac

$$\left[T, \mathcal{H} \right] = i\hbar$$

Consideremos agora um autoestado $|E'\rangle$ de $\mathcal{H}$ com energia E':

$$\mathcal{H}|E'\rangle = E'|E'\rangle$$

Como T aparece como sendo a variável canonicamente conjugada de $\mathcal{H}$, podemos construir um operador de translação para a energia:

$$e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon T},$$

onde o parâmetro ε é arbitrário. Definimos então estados

$$|E'\rangle_\varepsilon = e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon T}|E'\rangle .$$

Aplicando o Hamiltoniano temos

$$\mathcal{H}|E'\rangle_\varepsilon = \mathcal{H}\, e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon T}|E'\rangle$$

$$= e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon T}\left(e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon T}\mathcal{H}\, e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon T}\right)|E'\rangle$$

Precisamos calcular (usando Baker-Campbell-Haussdorff)

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon T}\mathcal{H}\, e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon T} = \mathcal{H} + \left[-\frac{i}{\hbar}\varepsilon T, \mathcal{H}\right]$$

$$= \mathcal{H} - \frac{i}{\hbar}\varepsilon\,[T,\mathcal{H}] = \mathcal{H} - \frac{i}{\hbar}\varepsilon\, i\hbar$$

$$= \mathcal{H} + \varepsilon$$

$$\mathcal{H}|E'\rangle_\varepsilon = e^{\frac{i}{\hbar}\varepsilon T}(\mathcal{H}+\varepsilon)|E'\rangle = (E'+\varepsilon)\,|E'\rangle_\varepsilon$$

$|E'\rangle_\varepsilon$ é autoestado de $\mathcal{H}$ com energia $(E'+\varepsilon)$ para ε arbitrário. Assim o espectro de $\mathcal{H}$ é estendido para o contínuo, e o que é pior, para infinito negativo (instabilidade do sistema).

Pauli (1933):

"We conclude that the introduction of an operator T must fundamentally be abandoned and that the time t in quantum mechanics has to be regarded as an ordinary number (c-number)"

Handbuch der Physik (Springer, Berlin, 1933) 2nd ed. p. 140

§ Amplitude de correlação: A relação de Incerteza Energia-Tempo

Se bem o operador T não pode ser definido, existe uma relação de Incerteza Energia-Tempo análoga àquela para a Coordenada-Momentum, embora a natureza física desta relação seja completamente diferente.

Estudamos neste caso as correlações de um estado com ele mesmo a tempos diferentes

$$|\alpha\rangle = |\alpha, t_0\rangle \longrightarrow |\alpha, t_0; t\rangle \quad , \quad t_0 \equiv 0$$

Def. Autocorrelação (amplitude de correlação):

$$C(t) \equiv \langle \alpha | \alpha, t_0 = 0; t\rangle$$

Temos:

$$C(t) = \langle\alpha| \mathcal{U}(t,0) |\alpha\rangle$$

Ex. $|\alpha\rangle$ é autoestado de $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}|\alpha\rangle = \mathcal{H}|a'\rangle = E_{a'}|a'\rangle$

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

e $|C(t)| = 1$. Este resultado não é surpresa, tratando-se de um estado estacionário.

Consideremos agora uma situação mais geral:

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

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

$$\boxed{C(t) = \sum_{a'} |c_{a'}|^2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_{a'}t\right)}$$

Valor inicial: $C(0) = \sum_{a'} |c_{a'}|^2 = \langle\alpha|\alpha\rangle = 1$.

Para tempos suficientemente grandes, somando muitos termos oscilatórios esperamos cancelação de $C(t)$. De maneira, que em geral $C(t)$ deve decrescer em módulo com o tempo.

Para estimar a autocorrelação vamos a supor que o espectro é um quase-contínuo, com densidade de estados $\rho(E)$. Neste caso:

$$\sum_{a'} \longrightarrow \int dE\, \rho(E)$$

Assumamos que temos ΔN estados no espectro para o intervalo $a' \leq a'' \leq a' + \Delta a'$. Estes se correspondem com o intervalo de energia $E \leq E' \leq E + \Delta E$. Assim temos:

$$\sum_{a' \leq a'' \leq a' + \Delta a'} = \Delta N = \int_{E}^{E+\Delta E} dE' \rho(E') \simeq \Delta E\, \rho(E)$$

Assim temos: $$\rho(E) = \lim_{\Delta E \to 0} \left(\frac{\Delta N}{\Delta E}\right) = \frac{dN(E)}{dE} \,;$$

ou $\rho(E)$ é # de estados no espectro por intervalo de energia. Escrevemos também:

$$C_{a'} \longrightarrow g(E)\Big|_{E \simeq E_{a'}}$$

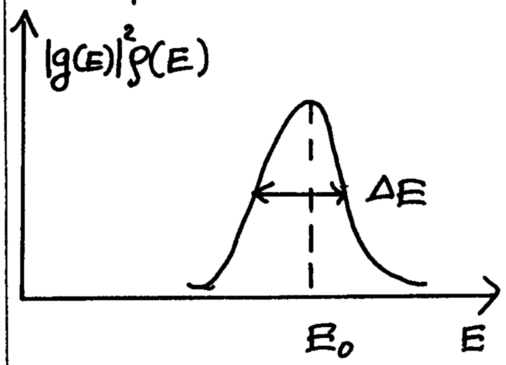
Neste limite, a função de correlação pode ser escrita como:

$$\boxed{C(t) = \int dE\, |g(E)|^2 \rho(E) \exp\left(\frac{i}{\hbar} E t\right)} \,,$$

Com a condição inicial (normalização):

$$C(0) = \int dE\ |g(E)|^2 \rho(E) = 1 .$$

Em uma situação física realista, $|g(E)|^2\rho(E)$ pode ter um pico para $E = E_0$ com largura ΔE.



Escrevemos neste caso a função de correlação como:

$$C(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}E_0 t\right) \int dE\ |g(E)|^2 \rho(E)\ \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E-E_0)t\right] .$$

Vemos que para $t \to$ grande, o integrando oscila muito rapidamente, a menos que $\frac{|E-E_0|}{\hbar}$ seja muito menor que t^{-1}.

O tempo caraterístico para qual o módulo da função de correlação começa a ser apreciavelmente diferente de 1 é dado por

$$t \simeq \frac{\hbar}{\Delta E}$$

Este resultado geral pode ser exemplificado no caso de uma distribuição gaussiana para $|g(E)|^2\rho(E)$

Usar resultado:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} \, e^{-ikx} \, e^{-x^2/\sigma} = \sqrt{\frac{\sigma}{2}} \, e^{-\frac{\sigma k^2}{4}}$$

Ela tem que estar normalizada, portanto:

$$\mathcal{D}(E) \equiv |g(E)^2| \rho(E) = \frac{1}{2\Delta E\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\frac{(E-E_0)^2}{(2\Delta E)^2}\right\}$$

Para a função de correlação, precisamos calcular a Tranformada de Fourier da Gaussiana:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E-E_0)t} \frac{1}{2\Delta E\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{(2\Delta E)^2}} = \frac{2\sqrt{\pi}}{2}\,\frac{2\Delta E}{2\Delta E\sqrt{\pi}}\,.$$

$$\cdot \exp\left(-\frac{t^2}{\hbar^2}\frac{4(\Delta E)^2}{4}\right)$$

$$= \exp\left\{-\frac{(t\Delta E)^2}{\hbar^2}\right\},$$

e a função de correlação fica:

$$C(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}E_0 t\right)\cdot \exp\left\{-\frac{(t\,\Delta E)^2}{\hbar^2}\right\}.$$

Assim, a função de correlação cai em e^{-1} para

$$\frac{t\Delta E}{\hbar} \sim 1 \Rightarrow t \approx \frac{\hbar}{\Delta E}$$

Resumo:

"Como resultado da evolução temporal, o ket que caracteriza um estado físico deixa de reter sua forma original depois de um intervalo de tempo

$$\Delta t \sim \frac{\hbar}{\Delta E} \text{ ."}$$

Este fato, é referido na literatura como a relação de Incerteza Energia-Tempo

$$\boxed{\Delta t \, \Delta E \sim \hbar}$$

Este tempo caraterístico Δt é uma medida da "vida média" do estado. No caso particular de um estado estacionário, $\Delta E = 0$ e $\Delta t \to \infty$, isto é pode ser considerado como caso limite de vida média ∞.

§ Precessão do Spin

Consideremos um sistema de uma partícula de spin 1/2 com momento magnético

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$$

submetida à um campo magnético externo B, estático, uniforme ao longo da direção $\underline{z}$. O Hamiltoniano deste sistema é

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = -\mu_z B$$

$$= -\left(\frac{eB}{mc}\right) S_z$$

Neste caso $[\mathcal{H}, S_z] = 0$, e os autoestados de S_z são autoestados da energia:

$$S_z |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle \quad , \quad S_z |-\rangle = \frac{\hbar}{2} |-\rangle$$

$$\mathcal{H} |+\rangle = -\frac{e\hbar B}{2mc} |+\rangle = E_+ |+\rangle$$

$$\mathcal{H} |-\rangle = +\frac{e\hbar B}{2mc} |-\rangle = E_- |-\rangle$$

Definimos uma freqüência de precessão por

$$\omega \equiv \frac{|e| B}{mc} \ ,$$

em termos da qual o Hamiltoniano escreve-se como :

$$\mathcal{H} = \omega S_z$$

com autoenergias $E_\pm = \pm \frac{\hbar}{2}\omega$

Construimos o operador de evolução temporal:

$$\mathcal{U}(t,0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\,\omega S_z t\right)$$

Esta expressão pode ser avaliada de maneira fechada usando propriedades das matrizes de Pauli. Aqui procedemos de uma outra maneira. Consideremos que o estado inicial em $t=0$ é o ket seguinte:

$$|\alpha\rangle = c_+\,|+\rangle + c_-\,|-\rangle\,,$$

com $|c_+|^2 + |c_-|^2 = 1$. Obtemos o estado no instante $\underline{t}$ como:

$$|\alpha, t_0=0; t\rangle = \mathcal{U}(t,0)\,|\alpha\rangle =$$

$$= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\,\omega S_z t\right)\left(c_+|+\rangle + c_-|-\rangle\right)$$

$$= c_+\,\exp\left(-\frac{i\omega t}{2}\right)|+\rangle + c_-\,\exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right)|-\rangle$$

Caso particular:

$$|\alpha\rangle = |S_x; \tfrac{\hbar}{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-\rangle$$

$$|\alpha, t_0=0; t\rangle = \frac{e^{-\frac{i\omega t}{2}}}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{e^{\frac{i\omega t}{2}}}{\sqrt{2}}|-\rangle$$

Podemos calcular neste caso a Autocorrelação desse estado:

$$C(t) = \langle\alpha| \mathcal{U}(t,0)|\alpha\rangle = \langle\alpha|\alpha, t_0=0; t\rangle$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\langle +| + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle -|\right)\left(\frac{e^{-\frac{i\omega t}{2}}}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{e^{\frac{i\omega t}{2}}}{\sqrt{2}}|-\rangle\right)$$

$$= \frac{1}{2}e^{-\frac{i\omega t}{2}}\langle +|+\rangle + \frac{1}{2}e^{\frac{i\omega t}{2}}\langle -|-\rangle$$

$$= \frac{e^{-\frac{i\omega t}{2}} + e^{\frac{i\omega t}{2}}}{2} = \cos\frac{\omega t}{2}$$

Valores distintos de $C(t)$:

i) $C = 0$, correlação nula; $\frac{\omega t}{2} = (2n+1)\frac{\pi}{2}$

ii) $C = -1$, anti-correlação perfeita; $\frac{\omega t}{2} = (2n+1)\pi$

iii) $C = +1$, correlação perfeita, $\frac{\omega t}{2} = 2n\pi$

Seja $\Delta E = \hbar\omega = |E_+ - E_-|$ a diferença de energia. Para correlação nula temos que esperar Δt dado por

$$\frac{\Delta E}{\hbar}\frac{\Delta t}{2} = \frac{\pi}{2},$$

ou

$$\Delta E \cdot \Delta t = \pi\hbar = \pi\frac{h}{2\pi} = \frac{h}{2}.$$

Outra vez obtemos uma relação do tipo

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim h$$

Neste caso, o estado quântico é reconstruido completamente para tempos T (período)

$$\frac{\Delta E}{\hbar}\frac{T}{2} = 2\pi$$

$$T = 4\pi\hbar(\Delta E)^{-1} = \frac{2h}{\Delta E}$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{4\pi\hbar}\Delta E = \frac{\Delta E}{2\hbar}$$

freqüência de Rabi