Física Quântica I / Mecânica Quântica

Vítor M. Pereira

Departamento de Física | Universidade do Minho

2021/22 — 2º Sem

Lição 10

Evolução no tempo (descrição geral para Hamiltonianos constantes)

Representação matricial da equação de Schrödinger

Solução na base própria do Hamiltoniano

Estados estacionários

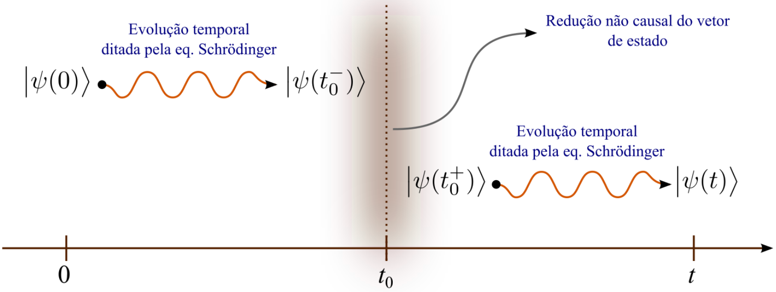
O operador de evolução temporal

Operador de evolução na base própria do Hamiltoniano

Um exemplo

Propriedade física $\mathcal{A}$ é medida no instante t_0

sendo registado o valor a_n



$$\big|\psi(t_0^+)\big\rangle = \frac{1}{\sqrt{\big\langle \Psi(t_0^-)\big|\hat{P}_n\big|\psi(t_0^-)\big\rangle}}\,\hat{P}_n\big|\psi(t_0^-)\big\rangle$$

Iremos agora estudar em mais detalhe como podemos calcular $|\psi(t)\rangle$ entre medições, de acordo com a chamada formulação de Schrödinger para a evolução temporal.

O método direto

Dada uma base ortonormal $\{|u_i\rangle\}$ do espaço de estados, em cada instante t teremos

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k \psi_k(t)\,|u_k\rangle = \psi_1(t)\,|u_1\rangle + \psi_2(t)\,|u_2\rangle + \psi_3(t)\,|u_3\rangle + \dots$$

Para determinar como varia cada uma das amplitudes $\psi_k(t)$:

1. Substituimos a expansão acima na equação de Schrödinger (ES);
2. Projetamos num estado arbitrário da base para extrair a equação para cada $\psi_k(t)$.

Passo a passo, temos então:

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}(t)\,|\psi(t)\rangle \qquad \text{(ES)}$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}\sum_j \psi_j(t)|u_j\rangle = \hat{\mathrm{H}}(t)\,\sum_j \psi_j(t)|u_j\rangle$$

$$i\hbar\sum_j |u_j\rangle\left(\frac{d\psi_j(t)}{dt}\right) = \sum_j \psi_j(t)\,\hat{\mathrm{H}}(t)\,|u_j\rangle$$

$$i\hbar\sum_j \langle u_k|u_j\rangle\,\frac{d\psi_j(t)}{dt} = \sum_j \psi_j(t)\underbrace{\langle u_k|\hat{\mathrm{H}}(t)|u_j\rangle}_{H_{kj}}$$

Representação matricial da ES

$$i\hbar\frac{d\psi_k(t)}{dt} = \sum_j H_{kj}(t)\,\psi_j(t)$$

Representação matricial da equação de Schrödinger

Esta equação

$$i\hbar\frac{d\psi_k(t)}{dt} = \sum_j H_{kj}(t)\,\psi_j(t)$$

tem uma inconveniência prática porque, em geral:

- a derivada temporal de cada $\psi_k(t)$ depende de todas as outras amplitudes $\psi_j(t)$;
- o que gera um conjunto de equações acopladas, potencialmente infinito:

$$i\hbar\frac{d\psi_k(t)}{dt} = \sum_j H_{kj}(t)\psi_j(t) = H_{k1}\psi_1(t) + H_{k2}\psi_2(t) + H_{k3}\psi_3(t) + \ldots$$

o que, em termos práticos, significa resolver simultaneamente o conjunto

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d\psi_1(t)}{dt} &= H_{11}\psi_1(t) + H_{12}\psi_2(t) + H_{13}\psi_3(t) + \ldots \\ i\hbar\frac{d\psi_2(t)}{dt} &= H_{21}\psi_1(t) + H_{22}\psi_2(t) + H_{23}\psi_3(t) + \ldots \\ &\vdots \end{aligned}$$

...o que não é propriamente conveniente!

Nota Importante

Doravante consideraremos apenas casos em que $\hat{\mathrm{H}}$ não depende explicitamente do tempo:

$$\hat{\mathrm{H}}(t),\ H_{mn}(t) \quad \longrightarrow \quad \hat{\mathrm{H}},\ H_{mn} \qquad \text{(constantes no tempo)}$$

Eq. de Schrödinger na base própria do Hamiltoniano

Podemos sempre re-escrever o vetor de estado na base dos vetores próprios de $\hat{\mathrm{H}}$,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|\varepsilon_n\rangle, \qquad \text{onde} \qquad \hat{\mathrm{H}}\,|\varepsilon_n\rangle = E_n|\varepsilon_n\rangle.$$

Seguindo exatamente o mesmo procedimento anterior obtemos,

$$i\hbar\frac{d\,c_m(t)}{dt} = \sum_n H_{mn}\,c_n(t), \qquad \text{só que} \qquad H_{mn} = \langle\varepsilon_m|\hat{\mathrm{H}}|\varepsilon_n\rangle = \langle\varepsilon_m|\Big(E_n|\varepsilon_n\rangle\Big) = E_n\langle\varepsilon_m|\varepsilon_n\rangle = E_n\,\delta_{mn}.$$

Ou seja, nesta base, as equações ficam desacopladas:

$$i\hbar\frac{d\,c_n(t)}{dt} = E_n\,c_n(t).$$

Na base própria do Hamiltoniano

- A dependência temporal das amplitudes é simples:

$$c_n(t) = c_n(t_0)\;e^{-i\,E_n(t-t_0)/\hbar}.$$

- Nesta base, o vetor de estado obtém-se imediatamente como

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t_0)\;e^{-i\,E_n(t-t_0)/\hbar}|\varepsilon_n\rangle.$$

Eq. de Schrödinger independente do tempo e estados estacionários

A tarefa de encontrar os valores próprios (E_n) e vetores próprios ($|\varepsilon_n\rangle$) de $\hat{\mathrm{H}}$ é tão crucial que dá origem a uma designação específica.

Eq. Schrödinger independente do tempo (ESIT)

$$\hat{\mathrm{H}}\,|\varepsilon_n\rangle = E_n\,|\varepsilon_n\rangle$$

$$\downarrow\downarrow\downarrow$$

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n c_n(t_0)\,|\varepsilon_n\rangle \quad \xrightarrow{\text{noutro instante } t} \quad |\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t_0)\,e^{-i\,E_n(t-t_0)/\hbar}\,|\varepsilon_n\rangle.$$

No caso de o vetor de estado inicial coincidir com um auto-estado de energia:

$$|\psi(t_0)\rangle = |\varepsilon_n\rangle \quad \xrightarrow{\text{noutro instante subsequente}} \quad |\psi(t)\rangle = e^{-i\,E_n(t-t_0)/\hbar}\,|\varepsilon_n\rangle$$

... mas este $|\psi(t)\rangle$ representa o mesmo estado físico que $|\psi(t_0)\rangle$! (certo? ver L6-14)

Estados estacionários

- Se o sistema a t_0 estiver num auto-estado de energia, então $|\psi(t)\rangle$ e $|\psi(t_0)\rangle$ diferem apenas por um fator de fase global, que é fisicamente irrelevante — o estado do sistema mantém-se inalterado;
- Nenhuma propriedade física se altera entre t_0 e t; (probabilidades e valores esperados constantes no tempo)
- Por isso, os auto-estados de $\hat{\mathrm{H}}$ são designados de estados estacionários do sistema.

Operador de evolução temporal: $\hat{\mathrm{U}}(t, t_0)$

Voltemos à equação de Schrödinger de partida. Para um incremento de tempo infinitesimal δt,

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}\,|\psi(t)\rangle \qquad \longrightarrow \qquad |\psi(t+\delta t)\rangle = \Big(\mathbf{1} - \frac{i\,\hat{\mathrm{H}}}{\hbar}\,\delta t\Big)|\psi(t)\rangle.$$

Isto significa que podemos escrever

$$|\psi(t+\delta t)\rangle = \hat{\mathrm{U}}_{\delta t}\,|\psi(t)\rangle, \qquad \text{onde} \qquad \hat{\mathrm{U}}_{\delta t} \equiv \mathbf{1} - \frac{i\,\hat{\mathrm{H}}}{\hbar}\,\delta t,$$

e, se repetirmos este processo infinitesimal N vezes,

$$|\psi(t_0 + N\delta t)\rangle = \underbrace{\hat{\mathrm{U}}_{\delta t}\,\hat{\mathrm{U}}_{\delta t}\,\cdots\,\hat{\mathrm{U}}_{\delta t}}_{N \text{ vezes}}\,|\psi(t_0)\rangle = \Big(\hat{\mathrm{U}}_{\delta t}\Big)^N\,|\psi(t_0)\rangle.$$

Se pusermos $\delta t = (t - t_0)/N$ e tomarmos o limite $N \to \infty$:

$$\hat{\mathrm{U}}(t,t_0) \equiv \lim_{N\to\infty}\Big(\hat{\mathrm{U}}_{\delta t}\Big)^N = \lim_{N\to\infty}\left[\mathbf{1} - \frac{i\,\hat{\mathrm{H}}\,(t-t_0)}{N\hbar}\right]^N = e^{-i\hat{\mathrm{H}}\,(t-t_0)/\hbar}.$$

Operador unitário de evolução temporal

$$|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{U}}(t,t_0)\,|\psi(t_0)\rangle, \qquad \hat{\mathrm{U}}(t,t_0) = e^{-i\hat{\mathrm{H}}(t-t_0)/\hbar} \qquad \text{(quando } \hat{\mathrm{H}} \text{ é independente do tempo).}$$

Operador de evolução na base própria do Hamiltoniano

A existência de um operador de evolução $\hat{U}(t,t_0)$ é uma boa e uma "má" notícia:

- Boa — basta aplicar $\hat{U}(t,t_0)$ ao estado inicial para obter o estado em qualquer outro instante.
- Má — para calcular $\hat{U}(t,t_0)$ precisamos de exponenciar o operador $\hat{H}$.

A única forma simples de representar esta função exponencial de $\hat{H}$ é representá-la na base dos auto-estados de $\hat{H}$ porque, nesse caso,

$$\hat{U}(t,t_0) = \sum_{mn} U_{mn}\, |\varepsilon_m\rangle\langle\varepsilon_n|, \qquad U_{mn} = \langle\varepsilon_m|\hat{U}(t,t_0)|\varepsilon_n\rangle = \langle\varepsilon_m|e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar}|\varepsilon_n\rangle = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\,\delta_{mn}.$$

Decomposição espectral do operador de evolução

$$\hat{H}|\varepsilon_n\rangle = E_n\,|\varepsilon_n\rangle \qquad \longrightarrow \qquad \hat{U}(t,t_0) = \sum_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\,|\varepsilon_n\rangle\langle\varepsilon_n|$$

Com este operador, podemos determinar $|\psi(t)\rangle$ atuando com $\hat{U}(t,t_0)$ diretamente no estado inicial:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle = \Big[\sum_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|\varepsilon_n\rangle\langle\varepsilon_n|\Big]|\psi(t_0)\rangle = \sum_n \langle\varepsilon_n|\psi(t_0)\rangle\, e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\,|\varepsilon_n\rangle$$

(Naturalmente, recuperamos aqui a expressão escrita no final da pág. 6.)

No caso de existirem energias degeneradas

Importante!

Os resultados anteriores assumem que o espectro de energias é não-degenerado.

Caso alguns E_n sejam degenerados, com degenerescência g_n, é desejável explicitar essas degenerescências na expansão do vetor de estado (rever a discussão em L06-12):

$$|\psi(t_0)\rangle = \sum_n \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_n^{(\alpha)} |\varepsilon_n^{(\alpha)}\rangle.$$

A dependência temporal passa a ser dada por:

Dependência temporal havendo energias degeneradas

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n e^{-i\,E_n(t-t_0)/\hbar} \sum_{\alpha=1}^{g_n} c_n^{(\alpha)} |\varepsilon_n^{(\alpha)}\rangle$$

E, se pretendermos o operador de evolução, ele será dado por

$$\hat{\mathrm{U}}(t,t_0) = \sum_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} \sum_{\alpha=1}^{g_n} |\varepsilon_n^{(\alpha)}\rangle\langle\varepsilon_n^{(\alpha)}|.$$

Auto-estados de energia

$$|\varepsilon_1\rangle \mapsto \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}, \quad |\varepsilon_2\rangle \mapsto \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} \end{bmatrix}, \quad |\varepsilon_3\rangle \mapsto \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

Evolução temporal do vetor de estado

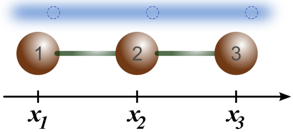
Suponhamos que, para $t = t_0 = 0$,

$$|\psi(t=0)\rangle = |x_1\rangle.$$

Em qualquer outro instante subsequente t:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \left(\sum_{n=1}^{3} e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} |\varepsilon_n\rangle\langle\varepsilon_n| \right) |\psi(t_0)\rangle \\ &= \langle\varepsilon_1|\psi\rangle\, e^{-iE_1 t/\hbar} |\varepsilon_1\rangle + \cdots + \dots \\ &= \frac{1}{2} e^{i\sqrt{2}\gamma t/\hbar} |\varepsilon_1\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2} |\varepsilon_2\rangle + \frac{1}{2} e^{-i\sqrt{2}\gamma t/\hbar} |\varepsilon_3\rangle \end{aligned}$$

O nosso exemplo familiar



Operador $\hat{X}$ na base de posição:

$$X = \begin{pmatrix} x_1 & 0 & 0 \\ 0 & x_2 & 0 \\ 0 & 0 & x_3 \end{pmatrix}$$

Operador $\hat{H}$ na base de posição:

$$H = \gamma \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

(γ é uma constante com dimensões de energia)

Auto-valores de H: (não degenerados)

$$E_n = \{-\sqrt{2}\,\gamma,\ 0,\ +\sqrt{2}\,\gamma\}$$

Resumo – evolução temporal

A evolução no tempo de um sistema quântico é determinada pela equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{H}}(t)\,|\psi(t)\rangle.$$

Os estados $|\psi(t)\rangle$ e $|\psi(t_0)\rangle$ estão relacionados por uma transformação unitária:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{\mathrm{U}}(t,t_0)\,|\psi(t_0)\rangle.$$

Num sistema conservativo ($\hat{\mathrm{H}}$ independente do tempo):

$$\hat{\mathrm{U}}(t,t_0) = e^{-i\,\hat{\mathrm{H}}(t-t_0)/\hbar} = \sum_n \sum_{\alpha=1}^{g_n} e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|\varepsilon_n^{(\alpha)}\rangle\langle\varepsilon_n^{(\alpha)}|.$$

O vetor de estado $|\psi(t)\rangle$ é facilmente obtido na base de auto-estados de $\hat{\mathrm{H}}$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_{\alpha=1}^{g_n} \langle\varepsilon_n^{(\alpha)}|\psi(t_0)\rangle\, e^{-i\,E_n(t-t_0)/\hbar}\,|\varepsilon_n^{(\alpha)}\rangle, \qquad \text{onde} \quad \hat{\mathrm{H}}|\varepsilon_n^{(\alpha)}\rangle = E_n|\varepsilon_n^{(\alpha)}\rangle.$$

Os auto-estados de $\hat{\mathrm{H}}$ designam-se estados estacionários porque, se $|\psi(t_0)\rangle$ for um desses auto-estados $|\varepsilon_n\rangle$ com energia E_n, então

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}|\psi(t_0)\rangle \Leftrightarrow |\psi(t_0)\rangle. \qquad \text{(representa o mesmo estado físico)}$$

Uma vez obtido $|\psi(t)\rangle$ temos total conhecimento sobre a dinâmica e propriedades do sistema em qualquer instante t.