

Introdução (brevíssima) ao formalismo da mecânica estatística quântica

Silvio Salinas - ssalinas@if.usp.br
Instituto de Física da USP

20 de agosto de 2017

Abstract

Essas notas de aula são a primeira parte de uma “introdução mínima”, muito rudimentar, ao formalismo da mecânica estatística quântica. Acho que servem pelo menos para estabelecer a minha notação nessa disciplina. A segunda parte, sobre a utilização do formalismo da segunda quantização, vai ficar para o final desse semestre.

Agradeço observações sobre erros, errinhos e omissões ...

1 Introdução

Um sistema quântico é caracterizado por uma função de onda, $\Psi = \Psi(q, t)$, que depende do tempo t e de um conjunto de “coordenadas de posição”, designadas genericamente pela letra q . Essa função de onda obedece a **equação de Schroedinger**,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi, \quad (1)$$

em que \hat{H} é o “operador hamiltoniano”, associado à energia do sistema, e $\hbar = h/2\pi$ é a constante de Planck dividida por 2π .

Vamos sempre supor que a função de onda seja normalizada, isto é, que

$$\int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) dq = 1 \quad (2)$$

para qualquer valor de t . Estamos usando uma notação abreviada para a integral, que deve ser feita sobre o conjunto das variáveis do tipo q . Essa

normalização já constitui uma indicação de que a grandeza positiva $\Psi^*\Psi = |\Psi|^2$ pode ser interpretada como uma “densidade de probabilidade”.

1.1 Solução estacionária da equação de Schroedinger

A solução da equação de Schroedinger é bem mais simples no caso estacionário, quando o hamiltoniano \hat{H} não depende explicitamente do tempo. Embora não seja tão interessante, esse é bom ponto de partida, além de uma situação muito relevante em diversas áreas da física.

Nessa situação estacionária, podemos separar as variáveis e escrever

$$\Psi(q, t) = \psi(q) \varphi(t). \quad (3)$$

Portanto, substituindo na eq. (1), temos

$$i\hbar\psi(q) \frac{d\varphi(t)}{dt} = \varphi(t) \hat{H}\psi(q). \quad (4)$$

Dividindo os dois lados pelo produto $\varphi(t) \psi(q)$, obtemos

$$\frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} = \frac{\hat{H}\psi(q)}{\psi(q)} = E, \quad (5)$$

em que E tem que ser uma constante, pois as variáveis q e t são independentes. A constante E é claramente interpretada como a energia associada ao estado do sistema. A partir dessa expressão temos a forma da dependência temporal da função de onda,

$$\varphi(t) = c \exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right) = c \exp(-i\omega t), \quad (6)$$

em que c é uma constante, ω é uma frequência angular, e $E = \hbar\omega = h\nu$ é a famosa energia de quantização de Planck e Einstein. A função $\psi(q)$ é dada pela **equação de Schroedinger independente do tempo**,

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q), \quad (7)$$

que é uma equação diferencial linear, a derivadas parciais (na “quantização canônica” usual).

Pode haver um número grande de soluções $\psi_n(q)$ da equação de Schroedinger independente do tempo,

$$\hat{H} \psi_n(q) = E_n \psi_n(q), \quad (8)$$

individualizadas pelo índice n , que se denominam “autofunções do operador hamiltoniano” com autovalores de energia E_n . Dessa forma escrevemos uma coleção de soluções da equação de Schroedinger,

$$\psi_n(q, t) = c_n \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \psi_n(q) = c_n \exp(-i\omega_n t) \psi_n(q), \quad (9)$$

em que c_n é uma constante. Essas soluções são os chamados estados estacionários do sistema.

Em geral é possível construir um conjunto ortonormado de autofunções $\{\psi_n\}$ do operador hamiltoniano, tal que

$$\int dq \psi_k^*(q) \psi_l(q) = \delta_{kl}, \quad (10)$$

em que $\delta_{k,l}$ é o símbolo de Kronecker ($\delta_{k,l} = 0$ para $k \neq l$; $\delta_{k,k} = 1$ para todo inteiro k). Vamos também supor que o conjunto de autofunções $\{\psi_n\}$ seja completo, isto é, que qualquer solução geral da equação de Schroedinger possa ser escrita em termos do conjunto dessas funções de base no “espaço de Hilbert”. Então, quando o hamiltoniano não for uma função explícita do tempo, uma solução geral da equação de Schroedinger é dada por uma combinação linear dos estados estacionários,

$$\Psi(q, t) = \sum_n c_n \exp(-i\omega_n t) \psi_n(q), \quad (11)$$

em que c_n é uma constante, independente do tempo.

Ex. 1 - Utilizando a expressão de $\Psi(q, t)$ para uma situação estacionária, mostre que

$$\int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) dq = \langle \Psi(q, t) | \Psi(q, t) \rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (12)$$

Obtenha o valor esperado do hamiltoniano,

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \Psi^*(q, t) \hat{H} \Psi(q, t) dq = \sum_n E_n |c_n|^2. \quad (13)$$

Qual seria a interpretação física desses resultados?

Note que já começamos a utilizar uma notação mais compacta, em termos de “bras” e “kets”, que foi introduzida por Dirac, e que é muito útil nas manipulações com as funções de onda.

Na “quantização canônica” nós consideramos um sistema clássico de n graus de liberdade, caracterizado por um hamiltoniano (clássico) da forma

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2m} p_j^2 + V(q_1, q_2, \dots, q_n), \quad (14)$$

em que o primeiro termo, que é função das coordenadas de momento, é a energia cinética, e o segundo termo é a energia potencial, geralmente uma função apenas das coordenadas de posição, $V(q_1, q_2, \dots, q_n)$. Na quantização usual, as coordenadas generalizadas de posição e de momento são transformadas em operadores, que obedecem a “relações de comutação”,

$$[\hat{q}_j, \hat{p}_k] = \hat{q}_j \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{q}_j = i\hbar \delta_{j,k} \quad (15)$$

e

$$[\hat{q}_j, \hat{q}_k] = [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0. \quad (16)$$

São essas regras de comutação que justificam o “princípio de incerteza” de Heisenberg, e a representação do operador momento em termos de uma derivada,

$$\hat{p}_j \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_j}. \quad (17)$$

Por exemplo, considerando um oscilador harmônico em uma dimensão, o hamiltoniano clássico é dado por

$$H = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} k x^2, \quad (18)$$

em que m (massa) e k (constante elástica) são parâmetros positivos. Temos então a equação de Schroedinger independente do tempo,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 \right] \psi(x) = E \psi(x), \quad (19)$$

cujas soluções, com as devidas condições de contorno no infinito, escritas em termos dos famosos polinômios de Hermite, são indexadas pelo inteiro n , correspondendo ao autovalor de energia $E_n = \hbar\omega (n + 1/2)$, com $\omega = (k/m)^{1/2}$. Exemplos desse tipo são fartamente discutidos nos textos introdutórios de mecânica quântica.

2 Linguagem da mecânica quântica

Na mecânica quântica uma observável A é associada a um operador \hat{A} (por exemplo, a energia é associada ao operador hamiltoniano), que atua numa autofunção $\varphi_n(q)$, com autovalor a_n ,

$$\hat{A}\varphi_n(q) = a_n\varphi_n(q). \quad (20)$$

Vamos supor que o conjunto das autofunções $\{\varphi_n\}$ seja ortonormado, no sentido do produto escalar,

$$\int \varphi_k^*(q)\varphi_l(q) dq = \delta_{k,l}, \quad (21)$$

em que $\delta_{k,l}$ é o símbolo de Kronecker. Além disso, vamos também supor que o conjunto $\{\varphi_n\}$ seja completo, isto é, que qualquer função de onda do “espaço de Hilbert” possa ser escrita em termos do conjunto dessas funções de base.

A solução geral da equação de Schroedinger pode então ser escrita na forma de uma expansão em termos desse conjunto $\{\varphi_n\}$,

$$\Psi(q,t) = \sum_n c_n\varphi_n(q), \quad (22)$$

em que agora os coeficientes podem depender do tempo, isto é, $c_n = c_n(t)$, mas as funções de base dependem apenas das coordenadas, $\varphi_n = \varphi_n(q)$. Nesse caso mais geral, nós nem conhecemos a forma da dependência dos coeficientes $c_n = c_n(t)$ com o tempo. Essa é uma das expressões do “princípio da superposição”, característica típica de uma teoria linear como a mecânica quântica.

Ex. 2 - Mostre que

$$\int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) dq = \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (23)$$

Portanto, a grandeza positiva $|c_n|^2 = p_n$ pode ser interpretada como uma probabilidade (de ocorrência do autoestado identificado pelo índice n).

Ex. 3 - Mostre que

$$\int \Psi^*(q, t) \hat{A} \Psi(q, t) dq = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int dq \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n = \sum_m a_m |c_m|^2. \quad (24)$$

Podemos então interpretar esse último resultado como o valor médio (ou mais provável) da grandeza associada ao operador \hat{A} . Adotando a linguagem de Dirac (bras e kets), que simplifica muito a notação, vamos escrever

$$\int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) dq = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (25)$$

e

$$\int \Psi^*(q, t) \hat{A} \Psi(q, t) dq = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle. \quad (26)$$

2.1 Processo de medida na mecânica quântica

Na mecânica quântica o processo de medida de determinada grandeza é sempre acompanhado de uma incerteza probabilística intrínseca. Vamos considerar de novo a grandeza associada ao operador \hat{A} . O estado microscópico quântico do sistema é caracterizado pela função de onda $\Psi(q, t)$, que pode ser expressa na forma da soma, dada pela equação (22), em que $\{\varphi_n\}$ é o conjunto (completo) de autofunções do operador \hat{A} . O processo de medida da grandeza A consiste na interação com um aparelho clássico, que produz um certo valor a_k , e “reduz” o sistema (pacote de onda) ao estado φ_k . No entanto, a priori, antes da medida, nós apenas podemos dizer que há uma probabilidade, dada por $|c_k|^2$, de obter o valor a_k . Se nós tivermos um número

grande de sistemas, todos eles preparados exatamente com a mesma função de onda Ψ , é possível fazer medidas da mesma grandeza, obtendo uma distribuição com o valor médio (ou esperado)

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n a_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n. \quad (27)$$

Poderíamos certamente considerar outra grandeza, representada por um operador \hat{O} . Nesse caso, teríamos o valor médio

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \varphi_m | \hat{O} | \varphi_n \rangle. \quad (28)$$

Em geral φ_n não é uma autofunção do operador \hat{O} . Torna-se então interessante definir a matriz

$$O_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{O} | \varphi_n \rangle \quad (29)$$

e escrever

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n O_{mn}. \quad (30)$$

Essa última expressão pode ser escrita de forma mais compacta se nós introduzirmos outra matriz, \mathbf{P} , com elementos dados por

$$P_{nm} = c_m^* c_n. \quad (31)$$

Lembrando as regras do produto de duas matrizes \mathbf{A} e \mathbf{B} ,

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})_{kl} = \sum_m A_{km} B_{ml}, \quad (32)$$

temos

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \sum_{m,n} P_{nm} O_{mn} = \sum_m (\mathbf{P} \cdot \mathbf{O})_{nn} = \text{Tr} (\mathbf{P} \cdot \mathbf{O}), \quad (33)$$

em que a última operação é um traço matricial!

Os operadores que representam grandezas físicas são matrizes hermitianas, pois somente assim há garantia de que os seus autovalores sejam reais. Dada uma matriz \mathbf{A} , a sua transposta $\tilde{\mathbf{A}}$ é obtida trocando as linhas pelas colunas, isto é, $\tilde{A}_{kl} = A_{lk}$. Uma matriz hermitiana é igual ao conjugado complexo da sua transposta. Portanto, \mathbf{H} é uma matriz hermitiana se

$$H_{kl} = H_{lk}^*. \quad (34)$$

3 Exemplo: partícula de spin 1/2 na presença de um campo magnético uniforme e estático (constante no tempo)

O momento magnético de uma partícula é dado por

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}, \quad (35)$$

em que γ é o fator giromagnético e \vec{I} é um vetor momento angular. Na presença de um campo magnético $\vec{B} = B_0 \vec{k}$, em que B_0 é uma constante, a energia do sistema é dada por

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma B_0 I_z. \quad (36)$$

Vamos então considerar um operador momento angular \widehat{I} , com uma componente \widehat{I}_z na direção do campo, e escrever o **operador hamiltoniano de spin**,

$$\widehat{H} = -\gamma B_0 \widehat{I}_z. \quad (37)$$

Embora o momento angular clássico seja dado por um produto vetorial simples, envolvendo um vetor posição e um vetor momento linear, o momento angular de spin, ou momento angular intrínseco, é um objeto de natureza quântica, que não tem um análogo clássico.

De agora em diante vamos simplificar a notação dos operadores. Nos próximos parágrafos, sempre que não houver ambiguidade, vamos descartar o “chapéu” na notação dos operadores (e o negrito nas matrizes).

No caso de spin-1/2, o operador I_z tem apenas duas autofunções ortonormais, ψ_α e ψ_β , com os autovalores $+\hbar/2$ e $-\hbar/2$, respectivamente. Vamos então escrever

$$H\psi_\alpha = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0\psi_\alpha; \quad H\psi_\beta = +\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0\psi_\beta. \quad (38)$$

Nesse caso muito simples, uma função de onda do sistema pode ser expressa em termos dessas duas funções básicas,

$$\Psi = c_\alpha\psi_\alpha + c_\beta\psi_\beta, \quad (39)$$

em que os coeficientes c_α e c_β são dependentes do tempo. Supondo que Ψ esteja normalizada,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad (40)$$

e levando em conta a ortonormalização do conjunto $\{\psi_\alpha, \psi_\beta\}$, temos

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= c_\alpha^* c_\alpha \langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle + c_\alpha^* c_\beta \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle + c_\beta^* c_\alpha \langle \psi_\beta | \psi_\alpha \rangle + c_\beta^* c_\beta \langle \psi_\beta | \psi_\beta \rangle = \\ &= |c_\alpha|^2 + |c_\beta|^2 = 1. \end{aligned} \quad (41)$$

Numa situação estacionária, em que o hamiltoniano não depende do tempo, podemos utilizar a equação (9) para escrever Ψ na forma de uma soma dos dois estados estacionários,

$$\Psi = a \exp(-i\omega_\alpha t) \psi_\alpha + b \exp(-i\omega_\beta t) \psi_\beta, \quad (42)$$

em que ω_α e ω_β são as frequências associadas aos autoestados do hamiltoniano, e as constantes (complexas) podem ser escritas como

$$a = |a| \exp(i\phi_\alpha); \quad b = |b| \exp(i\phi_\beta), \quad (43)$$

com ϕ_α e ϕ_β reais e $|a|^2 + |b|^2 = 1$.

Ex. 4 - Mostre que

$$\langle \mu_z \rangle = \langle \Psi | \mu_z | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar (|a|^2 - |b|^2). \quad (44)$$

O que acontece para $|a| = |b|$? Qual o significado físico desse resultado?

As manipulações com esses operadores de spin 1/2 ficam mais simples se nós utilizarmos uma notação matricial. As funções ψ_α e ψ_β podem ser representadas por matrizes 2×1 , do tipo coluna (ou vetor),

$$\psi_\alpha = |\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \psi_\beta = |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (45)$$

que são denominados “kets”. Os vetores tipo “bra” são os transpostos complexos conjugados dos kets,

$$\langle \alpha | = (1 \ 0); \quad \langle \beta | = (0 \ 1). \quad (46)$$

Portanto,

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1, \quad \langle \alpha | \beta \rangle = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \quad (47)$$

e

$$\langle \beta | \alpha \rangle = (0 \ 1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \quad \langle \beta | \beta \rangle = (0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1. \quad (48)$$

Nessa notação matricial, é fácil perceber que o operador I_z é representado por uma matriz quadrada diagonal,

$$I_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z, \quad (49)$$

em que

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (50)$$

é uma das famosas “matrizes de Pauli”.

Vamos agora lembrar a definição do comutador de dois operadores A e B ,

$$[A, B] = AB - BA. \quad (51)$$

Em geral, produtos de matrizes não comutam. Por exemplo, é fácil encontrar duas matrizes quadradas A e B tal que $[A, B] \neq 0$. Os operadores associados às componentes cartesianas do momento angular de spin obedecem a relações famosas de (não) comutação,

$$[I_x, I_y] = i\hbar I_z \quad (52)$$

e suas permutações cíclicas,

$$[I_y, I_z] = i\hbar I_x, \quad [I_z, I_x] = i\hbar I_y. \quad (53)$$

Usando essas regras de comutação, é fácil obter várias propriedades desses operadores, inclusive as formas matriciais

$$I_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad I_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \quad (54)$$

que são usualmente escritas em termos de mais duas matrizes de Pauli,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix}. \quad (55)$$

As três matrizes de Pauli, σ_x , σ_y e σ_z , e a matriz identidade,

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (56)$$

constituem uma base (matricial) que pode ser utilizada para construir qualquer matriz de ordem 2×2 . Essas matrizes são hermitianas e de quadrado unitário, que é uma propriedade muito útil,

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = E^2 = E. \quad (57)$$

Mais adiante vamos ver que essas propriedades constituem o embrião do "formalismo de produtos de operadores", de grande utilidade em estudos de RMN.

Estamos agora em condições de propor mais dois exercícios algébricos.

Ex. 5 - Mostre que

$$\langle \mu_x \rangle = \langle \Psi | \mu_x | \Psi \rangle = \gamma |a| |b| \hbar \cos(\omega_0 t + \phi) \quad (58)$$

e que

$$\langle \mu_y \rangle = \langle \Psi | \mu_y | \Psi \rangle = \gamma |a| |b| \hbar \sin(\omega_0 t + \phi) \quad (59)$$

com $\omega_0 = \omega_\alpha - \omega_\beta$ e $\phi = \phi_\beta - \phi_\alpha$.

Considere as analogias com o caso clássico. Note que $\langle \mu_x \rangle$ e $\langle \mu_y \rangle$ oscilam no tempo, com a frequência de Larmor, mas que $\langle \mu_z \rangle$ é independente do tempo. Note que $\langle \mu_x \rangle^2 + \langle \mu_y \rangle^2$. Note que

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \langle \mu_x \rangle \vec{i} + \langle \mu_y \rangle \vec{j} + \langle \mu_z \rangle \vec{k}$$

comporta-se como um vetor com um ângulo fixo na direção z , mas precessionando no plano $x - y$.

É bastante útil construir a tabela abaixo.

$$\begin{aligned}\sigma_z |\alpha\rangle &= +|\alpha\rangle & \sigma_z |\beta\rangle &= -|\beta\rangle \\ \sigma_x |\alpha\rangle &= +|\beta\rangle & \sigma_x |\beta\rangle &= +|\alpha\rangle \\ \sigma_y |\alpha\rangle &= +i|\beta\rangle & \sigma_y |\beta\rangle &= -i|\alpha\rangle\end{aligned}\tag{60}$$

Note que σ_z é diagonal nessa base e σ_x é um operador de inversão. Nesse espaço bidimensional, é fácil verificar que ainda podemos utilizar a notação de Dirac para escrever as matrizes de Pauli e a identidade na forma

$$\begin{aligned}\sigma_z &= |\alpha\rangle \langle\alpha| - |\beta\rangle \langle\beta|, \\ \sigma_x &= |\beta\rangle \langle\alpha| + |\alpha\rangle \langle\beta|, \\ \sigma_y &= i|\beta\rangle \langle\alpha| - i|\alpha\rangle \langle\beta|, \\ E &= |\alpha\rangle \langle\alpha| + |\beta\rangle \langle\beta|.\end{aligned}\tag{61}$$

Verifique explicitamente a validade dessa representação.

Note ainda que

$$\sigma_x \sigma_y = i\sigma_z; \quad \sigma_y \sigma_z = i\sigma_x; \quad \sigma_z \sigma_x = i\sigma_y.\tag{62}$$

Note também as relações de anticomutação,

$$\{\sigma_x, \sigma_y\} = \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0,$$

que também valem para os outros pares de matrizes. Todas essas relações são muito úteis, e vão ser usadas com frequência nas nossas manipulações.

Ex. 6 - Considere as matrizes de Pauli, dadas por

$$\boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}.\tag{63}$$

(i) Verifique que essas matrizes são hermitianas;

- (ii) Obtenha os autovalores e os autovetores da matriz σ_z ;
 (iii) Verifique as relações usuais de comutação dos operadores de momento angular,

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i \sigma_z, \quad (64)$$

e as suas permutações cíclicas;

- (iv) Verifique as identidades

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (65)$$

- (v) Verifique as relações de anticomutação,

$$\{\sigma_x, \sigma_y\} = \sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x = 0, \quad (66)$$

que também valem para os pares x, z e y, z .

3.1 Evolução temporal dos valores esperados

Os operadores da mecânica quântica apresentam um evolução temporal mesmo quando o hamiltoniano é uma “constante do movimento”, que não depende explicitamente do tempo. Os sistemas clássicos também evoluem no tempo quando a energia é uma constante.

Então, vamos inicialmente considerar a evolução temporal de um determinado operador \hat{F} , que não é uma função explícita do tempo, numa situação em que o operador hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ também não dependente explicitamente do tempo. Nessas circunstâncias, na representação de Schroedinger da mecânica quântica que estamos utilizando nessas notas, vamos mostrar que

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\mathcal{H}}, \hat{F}], \quad (67)$$

em que a notação se refere a uma derivada total de \hat{F} em relação ao tempo. Usando essa equação, note que o hamiltoniano é uma constante do movimento, pois $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$ implicando que $d\hat{\mathcal{H}}/dt = 0$. Por outro lado, vamos mostrar que as componentes do operador momento angular evoluem com o tempo, de uma forma semelhante ao que já foi visto em mecânica clássica.

Para demonstrar a relação (67), basta considerar duas soluções Ψ e Φ da equação de Schroedinger,

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \Psi; \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \Phi, \quad (68)$$

e notar que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Phi | F | \Psi \rangle &= \frac{d}{dt} \int \Phi^* F \Psi dq = \int \frac{\partial \Phi^*}{\partial t} F \Psi dq + \int \Phi^* F \frac{\partial \Psi}{\partial t} dq = \\ &= \int \Phi^* \left(\frac{i}{\hbar} \hat{\mathcal{H}} F - \frac{i}{\hbar} F \hat{\mathcal{H}} \right) \Psi dq = \frac{i}{\hbar} \langle \Phi | [\hat{\mathcal{H}}, \hat{F}] | \Psi \rangle, \end{aligned} \quad (69)$$

pois a derivada total transforma-se em derivada parcial se for feita antes da integração. Como as funções Φ e Ψ são quaisquer soluções da equação de Schroedinger, podemos escrever a forma mais abstrata da equação (67). Verifique essa demonstração com cuidado!

Vamos agora considerar o hamiltoniano da partícula de spin 1/2 na presença de um campo constante na direção z , que é dado pela expressão

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma B_0 \hat{I}_z = -\gamma B_0 \frac{1}{2} \hbar \hat{\sigma}_z. \quad (70)$$

Então, a evolução temporal de I_x é dada por

$$\frac{dI_x}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, I_x] = -\frac{i}{\hbar} \gamma B_0 [I_z, I_x]. \quad (71)$$

Levando em conta a relação de comutação de I_z com I_x , temos a mesma forma conhecida da física clássica,

$$\frac{dI_x}{dt} = \gamma B_0 I_y. \quad (72)$$

Procedendo da mesma maneira, também temos

$$\frac{dI_y}{dt} = \gamma B_0 I_x; \quad \frac{dI_z}{dt} = 0. \quad (73)$$

Podemos reunir essas expressões na forma vetorial

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \vec{I} \times \gamma \vec{B}, \quad (74)$$

em que

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = \frac{dI_x}{dt} \vec{i} + \frac{dI_y}{dt} \vec{j} + \frac{dI_z}{dt} \vec{k}. \quad (75)$$

Levando em conta que o momento magnético é dado por $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$, temos

$$\frac{d\langle \vec{\mu} \rangle}{dt} = \langle \vec{\mu} \rangle \times \gamma \vec{B}, \quad (76)$$

que é a conhecidíssima equação clássica para a evolução temporal do momento magnético. Isso funciona muito bem para spins isolados. Na presença de interações, a situação é bem mais complicada!

3.2 Efeito de um campo alternado

Vamos considerar um spin sob a ação de um campo alternado, dependente do tempo, da forma

$$\vec{B}(t) = \vec{i} B_1 \cos \omega t + \vec{j} B_1 \sin \omega t + \vec{k} B_0, \quad (77)$$

em que B_1 , B_0 e ω são constantes. Nesse caso, pelo menos para spin-1/2, ainda dá para resolver exatamente a equação de Schroedinger.

A equação de Schroedinger desse sistema é dada por

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \Psi = -\gamma [B_0 I_z + B_1 (I_x \cos \omega t + I_y \sin \omega t)] \Psi, \quad (78)$$

em que o hamiltoniano depende explicitamente do tempo!

Usando a álgebra dos operadores de spin vamos inicialmente mostrar que

$$I_x \cos \omega t + I_y \sin \omega t = \exp(-i\omega t I_z) I_x \exp(+i\omega t I_z). \quad (79)$$

em que as formas $\exp(\pm i\omega t I_z)$ são operadores de rotação muito conhecidos na mecânica quântica. A exponencial de um operador é definida em termos de um desenvolvimento em série de Taylor. Vamos então lançar mão desse desenvolvimento em série, e simplificar os termos utilizando propriedades das matrizes de Pauli. Não é difícil mostrar que

$$\exp(i a \sigma_z) = 1 + i a \sigma_z + \frac{1}{2!} (i a \sigma_z)^2 + \frac{1}{3!} (i a \sigma_z)^3 + \frac{1}{4!} (i a \sigma_z)^4 + \dots =$$

$$= 1 + ia\sigma_z - \frac{1}{2!}a^2 - \frac{1}{3!}ia^3\sigma_z + \frac{1}{4!}a^4 \pm \dots = \cos a + i\sigma_z \sin a. \quad (80)$$

Essa expressão,

$$\exp(ia\sigma_z) = \cos a + i\sigma_z \sin a, \quad (81)$$

em que a é um parâmetro real, será usada muitas vezes nossos desenvolvimentos!

Então

$$\begin{aligned} \exp(-iaI_z) \sigma_x \exp(+iaI_z) &= (\cos a - i\sigma_z \sin a) \sigma_x (\cos a + i\sigma_z \sin a) = \\ &= \cos^2 a \sigma_x + i \sin a \cos a \sigma_x \sigma_z - i \sin a \cos a \sigma_z \sigma_x + \sin^2 a \sigma_z \sigma_x \sigma_z = \\ &= \cos(2a) \sigma_x + \sin(2a) \sigma_y, \end{aligned} \quad (82)$$

completando assim a prova da relação (79).

Portanto, a equação de Schroedinger (78) pode ser rescrita como

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\gamma [B_0 I_z + B_1 \exp(-i\omega t I_z) I_x \exp(+i\omega t I_z)] \Psi. \quad (83)$$

Isso nos sugere uma transformação na função de onda

$$\Psi = \exp(-i\omega t I_z) \Psi', \quad (84)$$

que é equivalente a uma rotação no sistema (note que há uma mudança de fase da função de onda, mas o módulo permanece inalterado). Com mais um pouquinho de álgebra, escrevemos

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar}{i} \left[-i\omega I_z \exp(-i\omega t I_z) \Psi' + \exp(-i\omega t I_z) \frac{\partial \Psi'}{\partial t} \right] &= \\ = -\gamma [B_0 I_z \exp(-i\omega t I_z) + B_1 \exp(-i\omega t I_z) I_x] \Psi', \end{aligned} \quad (85)$$

que se reduz a uma equação na presença de um **campo efetivo independente do tempo**,

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = -\gamma \left[\left(\frac{\omega}{\gamma} + B_0 \right) I_z + B_1 I_x \right] \Psi' = -\gamma \vec{B}_{ef} \cdot \vec{I} \Psi'. \quad (86)$$

No fundo fizemos uma “transformação unitária”, como vai ser visto mais adiante, mudando para um referencial em que a equação de Schroedinger fica escrita em termos de um campo efetivo independente do tempo,

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k} + B_1 \vec{i}. \quad (87)$$

Esse é um procedimento análogo à mudança para um “referencial girante” na mecânica clássica!!

Eliminando a dependência com o tempo, fica bem mais fácil trabalhar com a forma da equação de Schroedinger expressa pela equação (86). Vamos então considerar uma função de onda de spin-1/2,

$$\Psi' = a(t) \psi_\alpha + b(t) \psi_\beta, \quad (88)$$

em que a evolução temporal é dada pelos coeficientes $a(t)$ e $b(t)$. Simplificando ainda mais o problema, vamos analisar apenas a situação de ressonância, em que

$$B_0 + \frac{\omega}{\gamma} = 0. \quad (89)$$

Nessa situação especial de ressonância temos

$$\frac{\hbar}{i} \left[\frac{da}{dt} \psi_\alpha + \frac{db}{dt} \psi_\beta \right] = \gamma B_1 I_x [a \psi_\alpha + b \psi_\beta]. \quad (90)$$

Levando em conta que $I_x \psi_\alpha = (\hbar/2) \psi_\beta$ e que $I_x \psi_\beta = (\hbar/2) \psi_\alpha$, temos duas equações acopladas

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{2} \gamma B_1 b \quad (91)$$

e

$$\frac{db}{dt} = \frac{1}{2} \gamma B_1 a, \quad (92)$$

cujas soluções podem ser encontradas com certa facilidade. Não é difícil verificar que

$$a(t) = a(0) \cos\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right) + ib(0) \text{sen}\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right) \quad (93)$$

e

$$b(t) = ia(0) \text{sen}\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right) + b(0) \cos\left(\frac{\omega_1 t}{2}\right), \quad (94)$$

em que $\omega_1 = \gamma B_1$ é a frequência de precessão do cálculo clássico.

Vale a pena fazer um registro histórico. Um dos primeiros cálculos dessa natureza foi feito por Rabi e colaboradores. Vejam o artigo “Use of rotating coordinates in magnetic resonance problems”, I. I. Rabi, N. F. Ramsey e J. Schwinger, *Rev. Mod. Phys.* **26**, 167 (1954). Os três autores desse artigo

ganharam o "prêmio Nobel" (por razões diferentes, é claro). Vou transcrever o "abstract:

“The use of a rotating coordinate system to solve magnetic resonance problems is described. On a coordinate system rotating with the applied rotating magnetic field the effective field is reduced by the Larmor field appropriate to the rotational frequency. However, on such a coordinate system problems can more readily be solved since there is no time variation of the field. The solution in a stationary frame of reference is then obtained by a transformation from the rotating to the stationary frame. This procedure is equally valid in classical and in quantum-mechanical problems. The method is applied both to the molecular beam magnetic resonance method and to resonance absorption and nuclear induction experiments.”

4 Matriz densidade

Até esse ponto lidamos apenas com o carácter estatístico intrínseco da mecânica quântica. Não fizemos referências às possíveis incertezas em relação ao nosso conhecimento do estado quântico do sistema. Também não demos atenção à existência de outros graus de liberdade, que poderiam ter sido levados em conta (por exemplo, interações com a agitação térmica das moléculas do meio).

O que acontece num processo de medida quando nós não conhecemos a expressão exata da função Ψ ? Em outras palavras, o que acontece se o sistema quântico puder ser encontrado num conjunto de funções de onda, similares a Ψ , todas elas compatíveis com determinadas condições macroscópicas? Nessas circunstâncias temos que realizar uma média estatística (extrínseca), que está relacionada com a nossa falta de informação completa sobre o sistema.

Vamos escrever de novo a função de onda em termos das autofunções de um operador \hat{A} ,

$$\Psi(q, t) = \sum_n c_n \varphi_n(q), \quad (95)$$

em que os coeficientes são funções do tempo, $c_n = c_n(t)$. Essa é uma função de onda que fica bem definida quando nós conhecemos os coeficientes $c_n = c_n(t)$. Nesse caso já vimos que o valor médio intrínseco da grandeza associada a um operador \hat{O} será dado por

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \left\langle \hat{O} \right\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \phi_m | \hat{O} | \phi_n \rangle. \quad (96)$$

Mas, se nós não conhecermos exatamente a função Ψ , ou seja, não conhecermos exatamente os coeficientes $\{c_n\}$, temos que fazer uma média (de carácter estatístico) sobre todas as funções Ψ admissíveis (isto é, sobre os seus coeficientes). Usando a notação $\langle \dots \rangle_{est}$ para designar essa média extrínseca, temos

$$\left\langle \left\langle \hat{O} \right\rangle \right\rangle_{est} = \sum_{m,n} \langle c_m^* c_n \rangle_{est} \langle \phi_m | \hat{O} | \phi_n \rangle = \sum_{m,n} \langle c_m^* c_n \rangle_{est} \hat{O}_{mn}. \quad (97)$$

Em geral, nem é possível calcular a média estatística $\langle c_m^* c_n \rangle_{est}$. Torna-se então interessante definir uma **matriz densidade**, com elementos dados por

$$\rho_{nm} = \langle c_m^* c_n \rangle_{est}. \quad (98)$$

Portanto, temos

$$\left\langle\left\langle\hat{O}\right\rangle\right\rangle_{est} = \sum_{m,n} \rho_{nm} \hat{O}_{mn} = \sum_n (\boldsymbol{\rho} \mathbf{O})_{nn} = \text{Tr } \boldsymbol{\rho} \mathbf{O} = \text{Tr } \mathbf{O} \boldsymbol{\rho}. \quad (99)$$

Se o operador \hat{O} for diagonal, isto é, se for possível escrever $\hat{O}_{mn} = o_m \delta_{m,n}$, temos

$$\left\langle\left\langle\hat{O}\right\rangle\right\rangle_{est} = \sum_n \rho_{nn} o_n, \quad (100)$$

em que a soma deve ser feita sobre todos os autoestados quânticos definidos pelo conjunto $\{\phi_n\}$. É claro que a grandeza ρ_{nn} tem uma interpretação probabilística direta. Embora isso esteja além dos objetivos dessas notas, é interessante comparar essa expressão com o resultado análogo, do valor esperado (ou médio) de uma grandeza representada pela função $f = f(q, p)$ no espaço de fase da mecânica estatística clássica,

$$\langle f(q, p) \rangle = \int f(q, p) \rho(q, p) dq dp. \quad (101)$$

A matriz $\boldsymbol{\rho}$ desempenha um papel análogo à densidade de fase $\rho(q, p)$ no espaço de fase clássico, em termos das coordenadas de posição e de momento.

4.1 Ensemble canônico de Gibbs

Fixada a temperatura absoluta T , o postulado fundamental da mecânica estatística dos sistemas em equilíbrio estabelece que a probabilidade P_j de encontrar o sistema no estado microscópico j é dada por

$$P_j = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_j), \quad (102)$$

em que

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (103)$$

k_B é a constante de Boltzmann, e Z é uma “função canônica de partição”, escrita em termos da soma sobre todos os estados microscópicos acessíveis ao sistema,

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j). \quad (104)$$

O conjunto dos estados microscópicos com as suas respectivas probabilidades, $\{j, P_j\}$, constitui o “ensemble canônico de Gibbs”.

No formalismo canônico da mecânica estatística, com a temperatura fixa, o valor esperado (ou valor médio) da energia é dado por

$$\langle E_j \rangle = \sum_j E_j P_j = \sum_j \frac{1}{Z} E_j \exp(-\beta E_j) = -\frac{\partial}{\partial \beta} Z, \quad (105)$$

em que a função de partição canônica é escrita na forma $Z = Z(\beta)$.

A transição para a mecânica estatística quântica é feita pela definição do operador densidade,

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}), \quad (106)$$

em que $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano do sistema, e a função canônica de partição é dada por

$$Z = \langle \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}) \rangle = \text{Tr} \exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}), \quad (107)$$

em que o traço é uma soma no espaço (de Hilbert) das autofunções.

Note que a exponencial de um operador é definida em termos de uma expansão de Taylor,

$$\exp(-\beta \hat{\mathcal{H}}) = 1 - \beta \hat{\mathcal{H}} + \frac{1}{2} (\beta \hat{\mathcal{H}})^2 + \dots \quad (108)$$

Por enquanto fica apenas o registro desse formalismo, que será usado mais adiante.

5 Equação de von Neumann

A equação de movimento para a matriz densidade, conhecida como equação de von Neumann,

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (109)$$

pode ser obtida facilmente a partir da equação de Schroedinger (dependente do tempo).

Para obter a equação de von Neumann, vamos inserir na equação de Schroedinger uma solução geral,

$$\Psi(q, t) = \sum_n c_n \varphi_n(q),$$

em que $c_n = c_n(t)$ e $\{\varphi_n(q)\}$ é um conjunto completo e ortonormado de autofunções de determinado operador. Então, é fácil mostrar que

$$i\hbar \sum_m \frac{dc_m}{dt} \varphi_m(q) = \sum_m c_m \hat{H} \varphi_m(q). \quad (110)$$

Multiplicando por $\varphi_k^*(q)$ e integrando nas coordenadas, obtemos

$$i\hbar \frac{dc_k}{dt} = \sum_l c_m \int \varphi_k^*(q) \hat{H} \varphi_m(q) dq = \sum_m c_m H_{km}. \quad (111)$$

Vamos agora escrever

$$\frac{d}{dt} \rho_{kl} = \frac{d}{dt} \langle c_l^* c_k \rangle_{est} = \left\langle \frac{dc_l^*}{dt} c_k + c_l^* \frac{dc_k}{dt} \right\rangle_{est}. \quad (112)$$

Portanto, temos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{kl} &= \left\langle -\frac{1}{i\hbar} \sum_m c_m^* H_{lm}^* c_k + c_l^* \frac{1}{i\hbar} \sum_m c_m H_{km} \right\rangle_{est} = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_m (-\rho_{km} H_{lm}^* + \rho_{ml} H_{km}) = \frac{1}{i\hbar} \sum_m (-\rho_{km} H_{ml} + \rho_{ml} H_{km}), \end{aligned} \quad (113)$$

em que $H_{lm}^* = H_{ml}$, pois \hat{H} é um operador hermitiano. Assim temos

$$\frac{d}{dt} \rho_{kl} = \frac{1}{i\hbar} \sum_m (H_{km} \rho_{ml} - \rho_{km} H_{ml}) = -\frac{i}{\hbar} ([H, \rho])_{kl}, \quad (114)$$

completando a nossa demonstração.

5.1 Caso estacionário

A solução da equação de von Neumann (109) é simples no caso estacionário, quando o Hamiltoniano é independente do tempo. Nesse caso, usando as regras usuais da derivação, mas com muito cuidado para levar em conta as não comutatividades, não é difícil mostrar que

$$\hat{\rho}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right)\hat{\rho}(0)\exp\left(+\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right). \quad (115)$$

Ex. 7 - Demonstre que a eq. (115) é uma solução da equação de von Neumann (109) quando o hamiltoniano \hat{H} não depende explicitamente do tempo.

Para utilizar essa expressão é importante lembrar a forma da exponencial de uma matriz. Fazendo um desenvolvimento em série de Taylor, temos

$$\exp(\mathbf{A}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \mathbf{A}^k = \mathbf{E} + \mathbf{A} + \frac{1}{2} \mathbf{A}^2 + \frac{1}{3!} \mathbf{A}^3 + \dots, \quad (116)$$

em que \mathbf{E} é a matriz identidade (às vezes escrevemos apenas a unidade).

Além disso, é bom lembrar que a exponencial de uma soma de matrizes é mais complicada do que a exponencial de uma soma de números. De fato, dadas duas matrizes \mathbf{A} e \mathbf{B} , em geral temos

$$\exp(\mathbf{A} + \mathbf{B}) \neq \exp(\mathbf{A}) \times \exp(\mathbf{B}). \quad (117)$$

Se \mathbf{A} e \mathbf{B} comutarem com o comutador $[\mathbf{A}, \mathbf{B}]$, não é difícil mostrar a relação

$$\exp(\mathbf{A} + \mathbf{B}) = \exp\{\mathbf{A}\} \times \exp\{\mathbf{B}\} \times \exp\left\{\frac{1}{2}[\mathbf{A}, \mathbf{B}]\right\}, \quad (118)$$

que é uma expressão do “teorema de Baker-Campbell-Hausdorff”. Então

$$\exp(\mathbf{A} + \mathbf{B}) = \exp(\mathbf{A}) \times \exp(\mathbf{B}) = \exp(\mathbf{B}) \times \exp(\mathbf{A}), \quad (119)$$

se e somente se $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$.

5.2 Transformação de referencial

Nos casos mais gerais, em que o hamiltoniano é uma função do tempo, a solução estacionária (115) não funciona, pois o operador hamiltoniano em tempos diferentes pode nem comutar. Nesse caso é interessante mudar para um referencial em que o hamiltoniano transformado não seja uma função do tempo (como no caso clássico do referencial girante!!).

Vamos então discutir rapidamente uma transformação de bases no espaço de Hilbert. Considere uma operação A que leva a uma função $|u\rangle$ para outra função $|v\rangle$,

$$|v\rangle = A|u\rangle. \quad (120)$$

Vamos ver como vai ficar a forma dessa operação A num “espaço transformado”, isto é, em que se aplicou uma transformação T às funções $|u\rangle$ e $|v\rangle$,

$$|u'\rangle = T|u\rangle; \quad |v'\rangle = T|v\rangle. \quad (121)$$

É fácil mostrar que

$$|v'\rangle = T|v\rangle = TA|u\rangle = TAT^{-1}T|u\rangle = (TAT^{-1})|u'\rangle. \quad (122)$$

Portanto, a operação no espaço transformado é dada por

$$\mathbf{A}_{transf} = \mathbf{T} \mathbf{A} \mathbf{T}^{-1}. \quad (123)$$

Nós queremos trabalhar com transformações que preservem as normas das funções, ou seja, o produto escalar. Portanto, é importante que

$$\langle u' | u' \rangle = \langle u | \tilde{\mathbf{T}}^* \mathbf{T} | u \rangle = \langle u | u \rangle, \quad (124)$$

que somente é possível com matrizes **unitárias**, em que o complexo da matriz transposta é igual à inversa da matriz original. Vamos então trabalhar com matrizes unitárias, denominadas pela letra \mathbf{U} , com

$$\mathbf{U}^{-1} = \tilde{\mathbf{U}}^*, \quad (125)$$

tal que

$$\langle u' | u' \rangle = \langle u | \tilde{\mathbf{U}}^* \mathbf{U} | u \rangle = \langle u | \mathbf{U}^{-1} \mathbf{U} | u \rangle = \langle u | \mathbf{E} | u \rangle = \langle u | u \rangle.$$

Matrizes unitárias e reais são chamadas matrizes ortogonais (um bom exemplo é uma matriz de rotação no espaço euclidiano).

Estamos agora preparados para transformar a matriz densidade para um referencial girante. Em termos gerais, temos

$$\rho_r = \mathbf{U} \rho \mathbf{U}^{-1}. \quad (126)$$

Nesse espaço transformado, pode-se mostrar que a equação de von Neumann é dada por

$$\frac{d\rho_r}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{H}_{ef}, \rho_r], \quad (127)$$

em que o hamiltoniano é substituído por um hamiltoniano efetivo \mathbf{H}_{ef} , dado pela expressão

$$H_{ef} = \mathbf{U} \mathbf{H} \mathbf{U}^{-1} - i\hbar \mathbf{U} \frac{d\mathbf{U}^{-1}}{dt}. \quad (128)$$

Para cada situação específica, resta agora encontrar uma transformação unitária \mathbf{U} que torne o hamiltoniano efetivo independente do tempo. Se conseguirmos fazer isso, encontrar um hamiltoniano efetivo H_{ef} independente do tempo, a evolução temporal de $\hat{\rho}_r$ será dada pela mesma forma do caso estacionário,

$$\hat{\rho}_r(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{ef} t\right) \hat{\rho}_r(0) \exp\left(+\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{ef} t\right). \quad (129)$$

É claro que depois temos que aplicar a transformação inversa para obter ρ . Embora seja razoavelmente simples imaginar esse procedimento, é claro que isso tudo dá um bom trabalho algébrico!

Ex. 8 - Demonstre que a matriz $\rho_r(t)$ satisfaz a equação de von Neumann (127) com o hamiltoniano efetivo dado por (128).

Sugestão: o ponto de partida é a equação de von Neumann para a matriz ρ ,

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{H}, \rho]. \quad (130)$$

Notando que $\rho_r = \mathbf{U} \rho \mathbf{U}^{-1}$, podemos escrever $\rho = \mathbf{U}^{-1} \rho_r \mathbf{U}$ e substituir na equação de von Neumann,

$$\frac{d}{dt} \mathbf{U}^{-1} \rho_r \mathbf{U} = \frac{1}{i\hbar} (\mathbf{H} \mathbf{U}^{-1} \rho_r \mathbf{U} - \mathbf{U}^{-1} \rho_r \mathbf{U} \mathbf{H}). \quad (131)$$

Tomando a derivada, temos

$$\mathbf{U}^{-1} \frac{d\rho_r}{dt} \mathbf{U} = -\frac{d\mathbf{U}^{-1}}{dt} \rho_r \mathbf{U} - \mathbf{U}^{-1} \rho_r \frac{d\mathbf{U}}{dt} + \frac{1}{i\hbar} (\mathbf{H} \mathbf{U}^{-1} \rho_r \mathbf{U} - \mathbf{U}^{-1} \rho_r \mathbf{U} \mathbf{H}). \quad (132)$$

Para completar a prova, basta multiplicar à esquerda por \mathbf{U} e à direita por \mathbf{U}^{-1} , e depois lançar mão da identidade

$$\frac{d}{dt} \mathbf{U} \mathbf{U}^{-1} = \frac{d\mathbf{U}}{dt} \mathbf{U}^{-1} + \mathbf{U} \frac{d\mathbf{U}^{-1}}{dt} = 0. \quad (133)$$

Se o hamiltoniano efetivo for explicitamente independente do tempo, a solução (no espaço rodado) vai ser dada pela mesma forma obtida no exercício anterior,

$$\hat{\rho}_r(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{ef} t\right) \hat{\rho}_r(0) \exp\left(+\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{ef} t\right). \quad (134)$$

Ex. 9 - No problema da partícula de spin 1/2 não deve haver preferência para o operador I_z . Faça então uma mudança de base em que o operador I_x se torne diagonal. Quais são as novas funções de base? Qual a matriz \mathbf{U} dessa transformação?

Sugestão: encontre duas novas funções de base, ψ_1 e ψ_2 , em termos das funções ψ_α e ψ_β , que sejam autofunções do operador I_x .
