Simetria de Reversão Temporal na Mecânica Quântica

De $\begin{cases} \langle\beta|A|\alpha\rangle = \langle\tilde{\alpha}|\Theta A\Theta^{-1}|\tilde{\beta}\rangle \\ \text{e} \\ \exists\ A,\ \text{tal que } \Theta A\Theta^{-1} = \pm A \end{cases}$ tiramos $\langle\beta|A|\alpha\rangle = \pm\langle\tilde{\alpha}|A|\tilde{\beta}\rangle = \pm\langle\tilde{\beta}|A|\tilde{\alpha}\rangle^*$

Se $|\beta\rangle = |\alpha\rangle$, temos: $\langle\alpha|A|\alpha\rangle = \langle\tilde{\alpha}|\Theta A\Theta^{-1}|\tilde{\alpha}\rangle = \pm\langle\tilde{\alpha}|A|\tilde{\alpha}\rangle^* = \pm\langle\tilde{\alpha}|A|\tilde{\alpha}\rangle.$

Caso 1: p

De tudo que discutimos até agora, esperamos que $\langle\alpha|\mathbf{p}|\alpha\rangle = -\langle\tilde{\alpha}|\mathbf{p}|\tilde{\alpha}\rangle$, ou seja $\mathbf{p}$ é um operador ímpar e $\therefore$ $\Theta\mathbf{p}\Theta^{-1} = -\mathbf{p}$. Isto implica em

$$\underbrace{\mathbf{p}}_{-\Theta\mathbf{p}\Theta^{-1}}\Theta|\mathbf{p}'\rangle = -\Theta\mathbf{p}\underbrace{\Theta^{-1}\Theta}_{1}|\mathbf{p}'\rangle = -\Theta\mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle = -\mathbf{p}'\Theta|\mathbf{p}'\rangle$$

Ou seja $\Theta|\mathbf{p}'\rangle$ é um autoket do operador momento linear $\mathbf{p}$ com autovalor $-\mathbf{p}'$. Assim, podemos escolher a fase e tomar $\Theta|\mathbf{p}'\rangle = |-\mathbf{p}'\rangle$.

Caso 2: x

De forma semelhante, (apenas exija que $\langle\alpha|\mathbf{x}|\alpha\rangle = \langle\tilde{\alpha}|\mathbf{x}|\tilde{\alpha}\rangle$)

convença-se que $\begin{cases} \Theta\mathbf{x}\Theta^{-1} = \mathbf{x} \text{ operador par mediante reversão temporal} \\ \\ \Theta|\mathbf{x}'\rangle = |\mathbf{x}'\rangle \text{ a menos de uma fase global} \end{cases}$

Simetria de Reversão Temporal na Mecânica Quântica

Caso 3: $[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$

Considere $[x_i, p_j]|\rangle = i\hbar\delta_{ij}|\rangle$, onde $|\rangle$ simboliza um ket arbitrário.

Aplique Θ pela esquerda em ambos os lados e insira a unidade no lado esquerdo

$$\Theta[x_i, p_j]\Theta^{-1}\Theta|\rangle = \Theta i\hbar\delta_{ij}|\rangle \Longrightarrow [x_i, (-p_j)]\Theta|\rangle = -i\hbar\delta_{ij}\Theta|\rangle$$
$$\Longrightarrow [x_i, p_j]\Theta|\rangle = i\hbar\delta_{ij}\Theta|\rangle$$
$$\Longrightarrow [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}, \text{ pois } \Theta|\rangle \text{ é arbitrário.}$$

Note que esta relação de comutacão é preservada sob reversão temporal porque Θ é antiunitário.

Caso 4: $[J_i, J_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}J_k$

Similarmente, para preservar esta relação, precisamos que $\mathbf{J}$ seja ímpar sob reversão temporal. Isto é: $\Theta\mathbf{J}\Theta^{-1} = -\mathbf{J}$

Note que isto está consistente com o caso $\mathbf{J} = \mathbf{x} \times \mathbf{p}$. Note também que obteríamos que $\mathbf{J}$ é ímpar sob reversão temporal, se utilizássemos que Θ comuta com o operador de rotação.

Reversão temporal e funções de onda

Suponha que no instante $t = 0$ um sistema de uma partícula sem spin se encontra no estado $|\alpha\rangle$. Como vimos, sua função de onda $\langle \mathbf{x}'|\alpha\rangle$ aparece como coeficiente de expansão na representação das coordenadas:

$$|\alpha\rangle = \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\alpha\rangle$$

Aplicando o operador de reversão temporal Θ, temos:

$$\Theta|\alpha\rangle = \int d^3x' \Theta|\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\alpha\rangle = \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\alpha\rangle^*$$

Na expressão acima escolhemos a fase tal que $\Theta|\mathbf{x}'\rangle = |\mathbf{x}'\rangle$

E isso permite escrever $\psi(\mathbf{x}') \to \psi^*(\mathbf{x}')$, conforme previmos anteriormente.

Se a parte angular da função de onda for dada por uma harmônica esférica $Y_\ell^m(\theta,\phi)$, teríamos: $Y_\ell^m(\theta,\phi) \to Y_\ell^{m*}(\theta,\phi) = (-1)^m Y_\ell^{-m}(\theta,\phi)$, e isso permite escrever: $\boxed{\Theta|\ell m\rangle = (-1)^m|\ell,-m\rangle}$

função real vezes $e^{im\varphi}$

Note que se a função de onda for do tipo $R_{n\ell}Y_\ell^m(\theta,\phi)$, nós concluiríamos que a densidade de corrente, $\mathbf{j}(\mathbf{x},t) = (\frac{\hbar}{m})\mathrm{Im}(\psi^*\boldsymbol{\nabla}\psi)$ flui no sentido contrário do relógio (regra da mão direita) para $m > 0$. A reversão temporal, faz ela fluir no sentido do relógio. Note também que $\mathrm{Im}(\psi\boldsymbol{\nabla}\psi^*) = -\mathrm{Im}(\psi^*\boldsymbol{\nabla}\psi)$, ou seja $\mathbf{j}(\mathbf{x},t)$ inverte o sinal sob reversão temporal.

Im c = -Im c*

Reversão temporal e funções de onda

Teorema. Suponha uma Hamiltoniana invariante sob a reversão temporal e com espectro não-degenerado. As autofunções correspondentes são reais (ou de forma mais geral, uma função real vezes uma fator de fase independente de $\mathbf{x}$).

Demonstração. Para provar isso, primeiro note que

$$H\Theta|n\rangle = \Theta H|n\rangle = E_n\Theta|n\rangle,$$

ou seja $|n\rangle$ e $\Theta|n\rangle$ tem o mesmo autovalor de energia. A hipótese de espectro não degenerado, implica que $|n\rangle$ e $\Theta|n\rangle$ representam o mesmo estado e devem diferir por um fator de fase global (constante). Isso permite escrever:

$$\Theta|n\rangle = e^{i\delta}|n\rangle \Longrightarrow \langle \mathbf{x}'|\Theta|n\rangle = e^{i\delta}\langle \mathbf{x}'|n\rangle \Longrightarrow \langle \mathbf{x}'|n\rangle^* = e^{i\delta}\langle \mathbf{x}'|n\rangle \quad \text{c.q.d.}$$

Assim, uma função de onda de um estado ligado pode ser sempre feita real.

Você poderia reclamar que os estados ligados do átomo de hidrogênio são complexos, pois Y_ℓ^m são funções complexas. Isso não contradiz o teorema, pois E_n é degenerado ($|n,\ell,m\rangle$ e $|n,\ell,-m\rangle$ são ortogonais e correspondem à mesma energia E_n). Similarmente, as partículas livres são representadas por funções de onda complexas $e^{i\mathbf{px}/\hbar}$. Isso também não contradiz o teorema, pois $e^{-i\mathbf{px}/\hbar}$ é ortogonal à $e^{i\mathbf{px}/\hbar}$ e é autofunção de H_{livre} com o mesmo autovalor $p^2/2m$ (autovalor degenerado).

Reversão temporal e representação dos momentos

Vimos que na representação das coordenadas o efeito de $\Theta = UK$ aplicado à $|\alpha\rangle$ é o mesmo que o de K sozinho sobre $|\alpha\rangle$. Isto por que

$$\Theta|\alpha\rangle = \Theta \int d^3x'|\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\alpha\rangle = \int d^3x'|\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\alpha\rangle^* = K\int d^3x'|\mathbf{x}'\rangle\langle\mathbf{x}'|\alpha\rangle.$$

Isso não seria verdade se usássemos a representação dos momentos, pois:

$$\Theta|\alpha\rangle = \Theta \int d^3p'|\mathbf{p}'\rangle\langle\mathbf{p}'|\alpha\rangle = \int d^3p' K|-\mathbf{p}'\rangle\langle\mathbf{p}'|\alpha\rangle = \int d^3p'|-\mathbf{p}'\rangle\langle\mathbf{p}'|\alpha\rangle^*.$$
$$= \int d^3p'|\mathbf{p}'\rangle\langle-\mathbf{p}'|\alpha\rangle^* \neq K\int d^3p'|\mathbf{p}'\rangle\langle\mathbf{p}'|\alpha\rangle = \int d^3p'|\mathbf{p}'\rangle\langle\mathbf{p}'|\alpha\rangle^*$$

Ou seja, a forma de Θ depende da representação utilizada. Na representação dos momentos não basta tirar o complexo conjugado. É preciso trocar $\mathbf{p}'$ por $-\mathbf{p}'$, isto é: $\langle\mathbf{p}'|\alpha\rangle = \phi_\alpha(\mathbf{p}') \rightarrow \langle-\mathbf{p}'|\alpha\rangle^* = \phi^*_\alpha(-\mathbf{p}')$.

Reversão temporal para um sistema de spin ½

A situação fica ainda mais interessante para um sistema de spin 1/2. Para ver isso, lembre que $|\hat{\mathbf{n}};+\rangle = e^{-iS_z\alpha/\hbar}e^{-iS_y\beta/\hbar}|+\rangle$, onde $\hat{\mathbf{n}}$, caracterizado pelos ângulos polar e azimutal β e α, é autoket de $\mathbf{S}.\hat{\mathbf{n}}$ com autovalor $\hbar/2$. Sabemos aplicar Θ em $|\hat{\mathbf{n}};+\rangle$, pois $\Theta\mathbf{J}\Theta^{-1} = -\mathbf{J}$.

Assim temos $\Theta|\hat{\mathbf{n}};+\rangle = e^{-iS_z\alpha/\hbar}e^{-iS_y\beta/\hbar}\Theta|+\rangle = \eta|\hat{\mathbf{n}};-\rangle$.

Mas, $|\hat{\mathbf{n}};-\rangle = e^{-i\alpha S_z/\hbar}e^{-i(\pi+\beta)S_y/\hbar}|+\rangle = e^{-i\alpha S_z/\hbar}e^{-i(\pi+\beta)S_y/\hbar}K|+\rangle$.

O K aqui não tem efeito, mas foi inserido para lembrar que é preciso tomar o complexo conjugado de constantes que multiplicam os kets. Inserção dessa expressão e comparação direta nos leva à:

$$\Theta = \eta e^{-i\pi S_y/\hbar}K$$

Se lembrarmos que

$$\exp\left(\frac{-i\mathbf{S}.\hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-i\boldsymbol{\sigma}.\hat{\mathbf{n}}\phi}{2}\right) = \mathbb{1}\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) - i\boldsymbol{\sigma}.\hat{\mathbf{n}}\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

Θ pode ser escrito na forma: $\Theta = -i\eta\dfrac{2S_y}{\hbar}K$ (tomei $\phi = \pi$, acima)

O exercício 4.7 da lista 6 pede para você demonstrar esta fórmula de uma outra maneira.

Reversão temporal para um sistema de spin ½

Da expressão

$$\exp\left(\frac{-i\mathbf{S}.\hat{\mathbf{n}}\phi}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-i\boldsymbol{\sigma}.\hat{\mathbf{n}}\phi}{2}\right) = \mathbb{1}\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) - i\boldsymbol{\sigma}.\hat{\mathbf{n}}\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)$$

com $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{y}}$, obtemos:

$$e^{-i\pi S_y/\hbar}|+\rangle = -i\frac{2S_y}{\hbar}|+\rangle = -i\frac{2(S_+ - S_-)}{2i\hbar}|+\rangle = \frac{S_-}{\hbar}|+\rangle = +|-\rangle$$

De forma similar, podemos obter $e^{-i\pi S_y/\hbar}|-\rangle = -|+\rangle$. Com isso podemos calcular o efeito de Θ em um ket genérico escrito na base $|\pm\rangle$:

$$\Theta(c_+|+\rangle + c_-|-\rangle) = +\eta c_+^*|-\rangle - \eta c_-^*|+\rangle$$

Se aplicarmos Θ de novo, obtemos: use $|\eta|^2=1$

$$\Theta^2(c_+|+\rangle + c_-|-\rangle) = \Theta(+\eta c_+^*|-\rangle - \eta c_-^*|+\rangle) = -(c_+|+\rangle + c_-|-\rangle) \text{ e } \therefore$$

para o caso de spin $1/2$, temos: $\Theta^2 = -1$ (que significa -1 vezes o operador identidade). Isso vale para qualquer que seja a orientação do spin e qualquer que seja a escolha de η.

Para partículas sem spin, vale $\Theta^2 = 1$,

como pode ser visto por
$$\begin{cases} \Theta|\ell, m\rangle = (-1)^m|\ell, -m\rangle \\ \text{ou} \\ \Theta\psi(\mathbf{x}')|\mathbf{x}'\rangle = \psi^*(\mathbf{x}')|\mathbf{x}'\rangle \end{cases}$$

Reversão temporal para um sistema de momento angular j

Queremos provar que $\begin{cases} \Theta^2|j \text{ semi-inteiro}\rangle = -|j \text{ semi-inteiro}\rangle \\ \\ \Theta^2|j \text{ inteiro}\rangle = +|j \text{ inteiro}\rangle \end{cases}$

Se verdade, o auto valor de Θ^2 poderia ser escrito como $(-1)^{2j}$. Para provar, comece com $\Theta = \eta e^{-i\pi J_y/\hbar}K$, aplique Θ^2 em um ket genérico $|\alpha\rangle$ e utilize o operador unidade na base $\{|jm\rangle\}$. Isto é: $\Theta\big(\Theta\sum_{jm}|jm\rangle\langle jm|\alpha\rangle\big) =$

$$= \Theta\big(\eta e^{-i\pi J_y/\hbar}\sum_{jm}|jm\rangle\langle jm|\alpha\rangle^*\big) = |\eta|^2 \underbrace{e^{-i2\pi J_y/\hbar}}_{\substack{\text{rotação de } 2\pi \\ \text{ao redor de } \hat{\mathbf{y}}}}\sum_{jm}|jm\rangle\langle jm|\alpha\rangle$$

mas $e^{-i2\pi J_y/\hbar}|jm\rangle = (-1)^{2j}|jm\rangle$, o que demonstra o que queríamos.

Veja slide 13 da aula 19 e use caixa azul do slide 11 da aula 21

$|j \text{ inteiro}\rangle \begin{cases} \text{estado orbital } |\ell m\rangle \\ \\ \text{sistema de N (par) elétrons. Ex: N=2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle \pm |-+\rangle) \end{cases}$

$|j \text{ semi-inteiro}\rangle \begin{cases} \text{estado orbital de um elétron } |\ell 1/2; m m_s\rangle \\ \\ \text{sistema de N (ímpar) elétrons.} \end{cases}$

Reversão temporal: convenção de fase e valores esperados

Foi natural escolher $\Theta|\ell, m\rangle = (-1)^m|\ell, -m\rangle$

Alguns autores acham atraente generalizar, e escolher $\Theta|j, m\rangle = (-1)^m|j, -m\rangle$, para j inteiro (orbital ou soma de semi-inteiros). Nosso livro texto escolhe $\eta = i$ e a convenção $\Theta|j, m\rangle = i^{2m}|j, -m\rangle, \forall j$ inteiro ou semi-inteiro.

Tendo estudado a efeito do operador de reversão temporal sobre autoestados de momento angular, estamos prontos para calcular valores esperados de operadores Hermiteanos.

Havíamos obtido que $\begin{cases} \Theta A \Theta^{-1} = \pm A \\ \\ \langle\alpha|A|\alpha\rangle = \pm\langle\tilde{\alpha}|A|\tilde{\alpha}\rangle \end{cases}$

com a convenção acima, temos $\langle\alpha, j, m|A|\alpha, j, m\rangle = \pm\langle\alpha, j, -m|A|\alpha, j, -m\rangle$, onde as fases i^{2m} cancelaram.

Agora, suponha que A seja um tensor esférico $T_q^{(k)}$. Devido ao teorema de Wigner-Eckart, será suficiente examinar apenas o elemento de matriz com $q = 0$.

Assim, examinaremos o elemento de matriz (onde $\Theta T_{q=0}^{(k)}\Theta^{-1} = \pm T_{q=0}^{(k)}$) :

$$\langle\alpha, j, m|T_0^{(k)}|\alpha, j, m\rangle = \pm\langle\alpha, j, -m|T_0^{(k)}|\alpha, j, -m\rangle$$

Reversão temporal: convenção de fase e valores esperados

Usaremos que $|\alpha, j, -m\rangle = D(0,\pi,0)|\alpha, j, m\rangle$ (mostre!) e a relação obtida no capítulo 3, $D^\dagger(R)T_q^{(k)}D(R) = \sum_{q'=-k}^{k} D_{qq'}^{(k)^*}T_{q'}^{(k)}$ para escrever:

$\boxed{D^\dagger(0,\pi,0)T_q^{(k)}D(0,\pi,0) = (-1)^k T_0^{(k)} + \text{componentes com } q \neq 0.}$ Para isso, usamos que $D_{00}^{(k)}(0,\pi,0) = P_k(\cos\pi) = (-1)^k$ (mostre!) e que não precisávamos calcular as componentes com $q \neq 0,$ pois, quando "sanduichadas" por $\langle\alpha, j, m|$ e $|\alpha, j, m\rangle$ dariam zero (regra m de seleção, $m = q + m$). Assim, temos:

$$\langle\alpha, j, m|T_0^{(k)}|\alpha, j, m\rangle = (-1)^k \langle\alpha, j, m|T_0^{(k)}|\alpha, j, m\rangle$$

este resultado é muito interessante, pois mostra que para k ímpar $\langle\alpha, j, m|T_0^{(k)}|\alpha, j, m\rangle = 0$ mesmo quando $|\alpha, j, m\rangle$ não tem paridade bem definida.

Exemplo:

$\langle\mathbf{x}\rangle$
- $\langle n, \ell, m|\mathbf{x}|n, \ell, m\rangle = 0$ é óbvio, pois o estado tem paridade bem definida
- $\langle\alpha|\mathbf{x}|\alpha\rangle = 0$ com $|\alpha\rangle = c_s|s_{1/2}\rangle + c_p|p_{1/2}\rangle$ não tão óbvio, pois $|\alpha\rangle$ não é autoestado do operador paridade.

Interações com campos elétricos e magnéticos; degenerescência de Kramers

Suponha, primeiro, uma partícula sujeita à um potencial elétrico estático $V(\mathbf{x}) = e\phi(\mathbf{x})$. Uma vez que o potencial é real e função do operador $\mathbf{x}$, par sob reversão temporal, temos $[\Theta, H] = 0$. Contrariamente ao caso do operador paridade, o fato de H comutar com Θ não gera nenhum resultado interessante, pois $\Theta U(t, t_0) \neq U(t, t_0)\Theta$. Ou seja, não existe algo do tipo *número quântico fruto da conservação de reversão temporal*. Lembre, entretanto, que $[\Theta, H] = 0 \Longrightarrow \langle \mathbf{x}'|n\rangle = \langle \mathbf{x}'|n\rangle^*$.

Outra consequência da invariância sob reversão temporal é a chamada degenerescência de Kramers. Se H e Θ comutam, temos que $|n\rangle$ e $\Theta|n\rangle$ tem o mesmo autovalor E_n. Assim, ou diferem por uma fase global (caso não degenerado) ou são ortogonais (caso degenerado). Suponha $\Theta|n\rangle = e^{i\delta}|n\rangle$ e aplique Θ novamente, para obter

$$\Theta^2|n\rangle = \Theta e^{i\delta}|n\rangle = e^{-i\delta}\Theta|n\rangle = e^{-i\delta}e^{i\delta}|n\rangle = |n\rangle$$

Esta relação é impossível para sistemas com j semi-inteiro ($\Theta^2 = -1$). Concluímos que para um sistema com um número ímpar de elétrons, independente de quanto complicado possa ser o potencial elétrico, existe pelo menos uma degenerescência dupla! Isso muda na presença de um campo magnético $\mathbf{B}$ (externo), ex: $\mathbf{S}.\mathbf{B}$, $\mathbf{p}.\mathbf{A} + \mathbf{A}.\mathbf{p}$, pois $[\Theta, H] \neq 0$.