Aula 2 - Segunda Quantização.

- Representação dos número de ocupação:

Base ordenada e simetrizada de um sistema de N partículas idênticas $\{|\varphi_i^{(S,A)\,N}\rangle\}$ formada a partir de orbitais $|\varphi_k^{1P}\rangle$: escrevemos

$$\boxed{|\varphi_i^{(S,A)\,N}\rangle = \underbrace{A_i}_{\text{norm}}\ \underbrace{\hat{S}_\pm}_{\text{simetrização}}\left(|\varphi_{K_1}^{1P}\rangle|\varphi_{K_2}^{1P}\rangle\dots|\varphi_{K_N}^{1P}\rangle\right)}$$

Uma simplificação possível é representar $|\varphi_i^{(S,A)\,N}\rangle$ por $|n_{K_1}, n_{K_2}, n_{K_3}\dots\rangle$ onde n_{K_j} é o número de partículas ocupando o "orbital" (estado 1p) $|\varphi_{K_j}^{1P}\rangle$.

Obviamente: $\boxed{\sum_j n_{K_j} = N}$ é um vínculo.

Exemplos: $\boxed{N=2 \text{ bósons}}$ na base $\{|\varphi_1^{1P}\rangle, |\varphi_2^{1P}\rangle, |\varphi_3^{1P}\rangle\}$

$\boxed{|n_1, n_2, n_3\rangle:}$

Estado: $|\varphi_1^{(S)\,N=2}\rangle = |\varphi_1^{1P}\rangle \otimes |\varphi_1^{1P}\rangle$ $\qquad n_1 = 2 \quad n_2 = 0 \quad n_3 = 0$

$$|\varphi_5^{(S)\,N=2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\varphi_2^{1P}\rangle|\varphi_3^{1P}\rangle + |\varphi_3^{1P}\rangle|\varphi_2^{1P}\rangle\right)$$

$\hookrightarrow \quad n_1 = 0 \quad n_2 = 1 \quad n_3 = 1$

$\boxed{N=2 \text{ férmions}}$

$$|\varphi_1^{(A)\,N=2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\varphi_1^{1P}\rangle|\varphi_2^{1P}\rangle - |\varphi_2^{1P}\rangle|\varphi_1^{1P}\rangle\right) \to n_1 = 1 \quad n_2 = 1 \quad n_3 = 0$$

$$|\varphi_2^{(A)\,N=2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\varphi_1^{1P}\rangle|\varphi_3^{1P}\rangle - |\varphi_3^{1P}\rangle|\varphi_1^{1P}\rangle\right) \to n_1 = 1 \quad n_2 = 0 \quad n_3 = 1$$

Definimos então "operadores de número" $\hat{n}_{K_j}$ que, essencialmente <u>contam</u> o número de partículas ocupando o orbital $|\varphi^{1P}_{K_j}\rangle$ no estado $|n_{K_1} n_{K_2}, \dots n_{K_j}, \dots n_{K_N}\rangle_{A,S}$:

$$\hat{n}_{K_j} |n_{K_1}, n_{K_2} \dots n_{K_j} \dots n_{K_N} \dots\rangle_{A,S} = n_{K_j} | n_{K_1} \dots n_{K_N} \dots\rangle_{A,S}$$

Disso decorre que os <u>auto-valores</u> de $\hat{n}_{K_j}$ serão:

<u>férmions</u>: $n_{K_j} = 0, 1$

<u>bósons</u>: $n_{K_j} = 0, 1, 2, 3, \dots$

Tal que $\boxed{\sum_{K_j} n_{K_j} = N}$

Ou seja, dado N e uma base de 1p $\{|\varphi^{1P}_{K_j}\rangle\}$, teremos <u>bases</u> do estado de N partículas descritas por $|n_{K_1}, n_{K_2}, \dots n_{K_j}, \dots n_{K_N}, \dots\rangle$ vários.

<u>Exemplo</u>: base: $\{|\varphi_1^{1P}\rangle, |\varphi_2^{1P}\rangle, |\varphi_3^{1P}\rangle, |\varphi_4^{1P}\rangle\} \rightarrow |n_1, n_2, n_3, n_4\rangle_{A,S}$ $\begin{cases} A \to \text{Férmions} \\ S \to \text{Bósons} \end{cases}$

<u>Férmions</u>:

N	$\|n_1 n_2 n_3 n_4\rangle_A$
0	$\|0,0,0,0\rangle$
1	$\|1,0,0,0\rangle, \|0,1,0,0\rangle, \|0,0,1,0\rangle, \|0,0,0,1\rangle$
2	$\|1,1,0,0\rangle, \|1,0,1,0\rangle, \|1,0,0,1\rangle, \|0,1,1,0\rangle, \|0,1,0,1\rangle, \|0,0,1,1\rangle$
3	$\|1,1,1,0\rangle, \|1,1,0,1\rangle, \|1,0,1,1\rangle, \|0,1,1,1\rangle$
4	$\|1,1,1,1\rangle$

<u>Bósons</u>:

N	$\|n_1 n_2 n_3 n_4\rangle_S$
0	$\|0,0,0,0\rangle$
1	$\|1,0,0,0\rangle, \|0,1,0,0\rangle, \|0,0,1,0\rangle, \|0,0,0,1\rangle$
2	$\|1,1,0,0\rangle$, (etc, "igual" a férmions) ... + $\|2,0,0,0\rangle, \|0,2,0,0\rangle, \|0,0,2,0\rangle, \|0,0,0,2\rangle$
3	$\|1,1,1,0\rangle$, ... (etc, "igual" a férmions) + $\|2,1,0,0\rangle, \|2,0,1,0\rangle, \|2,0,0,1\rangle, \|1,2,0,0\rangle, \|1,0,2,0\rangle, \|1,0,0,2\rangle$

Operadores de criação e destruição

São operadores que alteram a ocupação de um dado orbital. Consideremos os casos de bósons e férmions:

Bósons: Definimos o operador $b^\dagger_{k_j}$ que cria uma partícula no orbital $|\phi^{1P}_{k_j}\rangle$:

$$\boxed{b^\dagger_{k_j}\,|n_{k_1}\ldots n_{k_j},\ldots\rangle_{(S)} = A^{(S)}_{+}(n_{k_j})\,|n_{k_1}\ldots(n_{k_j}+1),\ldots\rangle_{(S)}}$$

onde $A^{(S)}_{+}(n_{k_j})$ é um fator de normalização (a ser determinado)

Note que, dentre todos os elementos de matriz possíveis de $\langle\,|b^\dagger|\,\rangle$, apenas $\langle n_{k_1},\ldots(n_{k_j}+1),\ldots|\,b^\dagger_{k_j}\,|n_{k_1}\ldots n_{k_j}\ldots\rangle$ será não-nulo

O operador adjunto será $\boxed{b_{k_j} \equiv (b^\dagger_{k_j})^\dagger}$ de modo que o elemento de matriz não-nulo será $\left(\langle n_{k_1},\ldots n_{k_j},\ldots|(b^\dagger_{k_j})|n_{k_1}\ldots n_{k_j}+1\ldots\rangle\right)^* =$

$$= \langle\ldots n_{k_j}\ldots|(b^\dagger_{k_j})^\dagger|\ldots,n_{k_j}+1,\ldots\rangle = \langle\ldots n_{k_j}\ldots|\,b_{k_j}\,|\ldots,\underline{(n_{k_j}+1)}\ldots\rangle$$

ou, ainda, substituindo $n'_{k_j} = n_{k_j}+1$:

$$\left(\langle n_{k_1}\ldots,n'_{k_j},\ldots|\,b^\dagger_{k_j}\,|n_{k_1}\ldots,n'_{k_j}-1,\ldots\rangle\right)^* = \underline{\langle n_{k_1}\ldots(n'_{k_j}-1)\,|\,b_{k_j}\,|n_{k_1}\ldots n'_{k_j}\ldots\rangle}$$

ou seja:

$$\boxed{b_{k_j}\,|n_{k_1}\ldots n_{k_j}\ldots\rangle_{(S)} = A^{(S)}_{-}(n_{k_j})\,|n_{k_1},\ldots(n_{k_j}-1),\ldots\rangle_{(S)}}$$

de modo que b_{k_j} destrói uma partícula no orbital $|\varphi^{1P}_{k_j}\rangle$.

Para $i \neq j$, vemos que aplicações sucessivas de $b^\dagger_{K_j}$ e $b^\dagger_{K_i}$ levam ao mesmo estado (a menos de uma constante) para qualquer ordem de aplicação ($b^\dagger_{K_i} b^\dagger_{K_j}$ ou $b^\dagger_{K_j} b^\dagger_{K_i}$) uma vez que estados bósonicos são simétricos no estado de partícula única $|\varphi^{1p}_{K_j}\rangle$.

Assim, é natural impor que $b^\dagger_{K_i}$ e $b^\dagger_{K_j}$ comutem entre si de modo que

$$\boxed{b^\dagger_{K_i} b^\dagger_{K_j} |n_{K_i} \dots n_{K_j} \dots\rangle = b^\dagger_{K_j} b^\dagger_{K_i} |\dots n_{K_i} \dots n_{K_j} \dots\rangle} = A^{(s)}_+(n_{K_i}) A^{(s)}_+(n_{K_j}) |\dots (n_{K_i}+1) \dots (n_{K_j}+1)\rangle$$

ou seja $\boxed{[b^\dagger_{K_i}, b^\dagger_{K_j}] = 0 \quad (i \neq j)}$. O mesmo raciocínio pode ser aplicado para b_{K_i} e b_{K_j} logo $\boxed{[b_{K_i}, b_{K_j}] = 0}$

Para $i = j$ as coisas são um pouco diferentes. Consideremos o caso do vácuo $N=0$: $|0,0,0,\dots\rangle \equiv |0\rangle$. Fica claro que temos que impor

$$b_{K_j} |0\rangle = 0$$

para qualquer j uma vez que um estado (orbital) com zero partículas não pode "perder" mais uma. Com isso, é claro que

$$\boxed{b^\dagger_{K_j} (b_{K_j} |0\rangle) = 0}.$$

Porém $b_{K_j} b^\dagger_{K_j} |0\rangle \propto |0\rangle$ (!) já que

$$b^\dagger_{K_j} |0\rangle = A^{(s)}_+(0) |\dots, \overset{n_j}{\overbrace{1}}, 0 \dots\rangle \Rightarrow b_{K_j} (b^\dagger_{K_j}) = A_-(1) A_+(0) |0,0,0,\dots\rangle.$$ Escolhemos $\begin{cases} A_-(1) = 1 \\ A_+(0) = 1 \end{cases}$

de modo que $\boxed{b_{K_j} b^\dagger_{K_j} |0\rangle = |0\rangle}$. Logo, o comutador $b_{K_j} b^\dagger_{K_j} - b^\dagger_{K_j} b_{K_j}$ é

$$b_{K_j} b^\dagger_{K_j} |0\rangle - b^\dagger_{K_j} b_{K_j} |0\rangle = |0\rangle - 0 \Rightarrow \boxed{[b_{K_j}, b^\dagger_{K_j}] |0\rangle = |0\rangle}$$

Impomos que $[b_{K_j}, b^\dagger_{K_j}] = 0$ em geral e vemos as consequências.

Outras propriedades importantes / interessantes:

(i) $[b_k^\dagger b_k , b_k] = - b_k$ (ii) $[b_k^\dagger b_k , b_k^\dagger] = + b_k^\dagger$

Prova: (mostre!) Com essas relações, podemos mostrar que

$\boxed{\hat{n}_{k_j} = \hat{b}_{k_j}^\dagger \hat{b}_{k_j}}$ (usando "k" ao invés de "k_j") $\boxed{\hat{n}_k = \hat{b}_k^\dagger b_k}$

Para isso, note que, dado um estado de N partículas $|\phi_\lambda\rangle$ (diferente do vácuo $|0\rangle$), $\langle\phi_\lambda| b_k^\dagger b_k |\phi_\lambda\rangle$ é a norma do estado $b_k|\phi_\lambda\rangle$. Se $|\phi_\lambda\rangle$ for um auto-estado de $b_k^\dagger b_k$ com autovalor λ: $\boxed{\lambda|\phi_\lambda\rangle = b_k^\dagger b_k |\phi_\lambda\rangle}$ sendo $\lambda \geq 0$:

diferente de zero

HIPÓTESE

$$b_k^\dagger b_k [b_k|\phi_{\lambda_0}\rangle] = (b_k b_k^\dagger - 1) b_k|\phi_{\lambda_0}\rangle = b_k(b_k^\dagger b_k|\phi_{\lambda_0}\rangle - |\phi_{\lambda_0}\rangle) =$$

$$= b_k(\lambda_0 - 1)|\phi_{\lambda_0}\rangle = (\lambda_0 - 1)[b_k|\phi_{\lambda_0}\rangle] \;//$$

Ou seja, $b_k|\phi_{\lambda_0}\rangle$ também será auto-estado de $b_k^\dagger b_k$ com auto-valor $(\lambda_0 - 1)$. Podemos continuar aplicando b_k no estado $|\phi_\lambda\rangle$ por exemplo, n vezes até que

$$b_k^\dagger b_k [(b_k)^n|\phi_{\lambda_0}\rangle] = (\lambda_0 - n)\,\overbrace{[(b_k)^n|\phi_{\lambda_0}\rangle]}^{|\phi_\lambda\rangle} \Rightarrow \boxed{\langle\phi_\lambda| b_k^\dagger b_k |\phi_\lambda\rangle = \lambda_0 - n > 0} \;//$$

SE λ for um número real positivo

Vai chegar um ponto em que $\lambda-(n+1)$ será um número negativo, o que viola a hipótese de auto-valores positivos. Logo, λ deve ser um número inteiro tal que, para um certo n, $\boxed{\lambda - n = 0} \Rightarrow \boxed{\lambda = 0, 1, 2, \ldots}$

De modo análogo, encontramos que ($|\phi_\lambda\rangle \equiv |n_k\rangle$)

$$(b_k^+ b_k)\left[b_k^+ |n_k\rangle\right] = (n_k+1)\left[b_k^+ |n_k\rangle\right]$$

ou seja $\boxed{b_k^+ |n_k\rangle \propto |n_k+1\rangle}$ do mesmo modo que

$\boxed{b_k |n_k\rangle \propto |n_k - 1\rangle}$. Agora, qual a normalização?

$$\| b_k |n_k\rangle \|^2 = (\langle n_k | b_k^+)\,(b_k |n_k\rangle) = \langle n_k | b_k^+ b_k | n_k\rangle = n_k$$

$$\Rightarrow \boxed{\| b_k |n_k\rangle \| = \sqrt{n_k}}$$

$$\| b_k^+ |n_k\rangle \|^2 = (\langle n_k | b_k)(b_k^+ |n_k\rangle) = \langle n_k | \underbrace{b_k b_k^+}_{=1+b_k^+ b_k} | n_k\rangle =$$

$$= \langle n_k | 1 + b_k^+ b_k | n_k\rangle = 1 + \langle n_k | b_k^+ b_k | n_k\rangle = 1 + n_k$$

$$\| b_k^+ |n_k\rangle \| = \sqrt{n_k+1}$$

Logo:

$$\boxed{\begin{array}{l} b_k |n_k\rangle = \sqrt{n_k}\,|n_k - 1\rangle \\ b_k^+ |n_k\rangle = \sqrt{n_k+1}\,|n_k+1\rangle \end{array} \quad \text{e} \quad b_k^+ b_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle}$$

Aplicando vários operadores $b_{k_j}^+$ ao vácuo (alguns podem ser repetidos!) obtemos então qualquer estado de N-bósons $|n_{k_1}, n_{k_2}, n_{k_3} \dots\rangle_{(S)}$ JÁ SIMETRIZADO

$$\underbrace{\underbrace{b_{k_1}^+ b_{k_1}^+}_{n_{k_1}} \underbrace{b_{k_2}^+ b_{k_2}^+ b_{k_2}^+}_{n_{k_2}} \dots |0\rangle}_{2^{\text{a}}\text{ quantização}} = |n_{k_1}\, n_{k_2} \dots\rangle_{(S)} = \underbrace{\underset{\substack{\uparrow \\ \text{simetrização}}}{S_+} \Big(\underbrace{|\varphi_{k_1}^{1p}\rangle \dots |\varphi_{k_1}^{1p}\rangle}_{n_{k_1}} \underbrace{|\varphi_{k_2}^{1p}\rangle \dots |\varphi_{k_2}^{1p}\rangle}_{n_{k_2}} \dots \Big)}_{1^{\text{a}}\text{ quantização}}$$

Operadores de criação / destruição (cont.)

Férmions: No caso de férmions, também podemos definir operadores de criação / destruição

$$C^{\dagger}_{K_j} \,|n_{K_1} \ldots n_{K_j} \ldots\rangle_{(A)} = A^{(A)}_{+}(n_{K_j}) \,|n_{K_1} \ldots n_{K_j}+1 \ldots\rangle_{(A)}$$

$$C_{K_j} \,|n_{K_1} \ldots n_{K_j} \ldots\rangle_{(A)} = A^{(A)}_{-}(n_{K_j}) \,|n_{K_1} \ldots n_{K_j}-1 \ldots\rangle_{(A)}$$

Sendo que $n_{K_j} = 0, 1$ p/ $\forall j$. No entanto, a <u>ordem</u> dos orbitais tem um significado pois a troca de duas partículas idênticas (em orbitais diferentes) leva a uma fase global de π no estado. Assim:

$$(i \neq j) \qquad |\ldots, n_{K_i} = 1, \ldots, n_{K_j} = 1, \ldots\rangle = -\,|\ldots, n_{K_j} = 1, \ldots, n_{K_i} = 1 \ldots\rangle$$

$$\Rightarrow \quad C^{\dagger}_{K_j} C^{\dagger}_{K_i} |\ldots, 0, \ldots, 0, \ldots\rangle = -\,C^{\dagger}_{K_i} C^{\dagger}_{K_j} |\ldots, 0, \ldots, 0, \ldots\rangle$$

mesmo estado

$$\Rightarrow \quad C^{\dagger}_{K_j} C^{\dagger}_{K_i} = -\,C^{\dagger}_{K_i} C^{\dagger}_{K_j} \quad \Rightarrow \quad \boxed{C^{\dagger}_{K_j} C^{\dagger}_{K_i} + C^{\dagger}_{K_i} C^{\dagger}_{K_j} = 0}$$ ANTI-COMUTAM

Escrevemos:

$$\{C^{\dagger}_{K_i}, C^{\dagger}_{K_j}\} = 0 \qquad \boxed{i \neq j}$$

Analogamente:

$$\{C_{K_i}, C_{K_j}\} = 0 \qquad \boxed{i \neq j}$$

(férmions)

Para $i=j$, temos que, novamente tomar cuidado.

No caso de um estado com um orbital k_j já vazio temos:

$$C_{k_j} |\ldots, \overset{n_{k_j}}{\overset{\downarrow}{0}}, \ldots\rangle = 0 \Rightarrow \boxed{A_-^{(A)}(0) = 0}$$

$$C_{k_j}^{+} |\ldots, n_{k_j}=0, \ldots\rangle = |\ldots, n_{k_j}=1, \ldots\rangle \Rightarrow \boxed{A_+^{(A)}(0) = 1}$$

(escolha)

Novamente, fica claro que $C_{k_j} C_{k_j}^{+} \neq - C_{k_j}^{+} C_{k_j}$ pois

$$C_{k_j} C_{k_j}^{+} |0\rangle = |0\rangle \quad \text{enquanto que} \quad C_{k_j}^{+} \underbrace{C_{k_j} |0\rangle}_{=0} = 0$$

$$\Rightarrow C_{k_j} C_{k_j}^{+} |0\rangle + C_{k_j}^{+} C_{k_j} |0\rangle = |0\rangle + 0 \Rightarrow$$

$$(C_{k_j} C_{k_j}^{+} - C_{k_j}^{+} C_{k_j}) |0\rangle = |0\rangle \Rightarrow \{C_{k_j}, C_{k_j}^{+}\} |0\rangle = |0\rangle$$

Do mesmo modo que fizemos para bóson, vamos impor que a relação de comutação $\boxed{\{C_{k_j} C_{k_j}^{+}\} = 1}$ é geral e verificamos as consequências. Logo, os operadores fermiônicos obedecem à álgebra:

$$\boxed{\{C_{k_i}^{+}, C_{k_j}^{+}\} = \{C_{k_i}, C_{k_j}\} = 0 \quad ; \quad \{C_{k_j}, C_{k_j}^{+}\} = \delta_{ij}}$$

por definição. Uma consequência imediata é que

$$\boxed{(C_{k_j}^{+})^2 = 0} \quad ; \quad \boxed{C_{k_j} = 0} \qquad \text{(prove!)}$$

Introduzindo o operador "número" $c_{k_j}^\dagger c_{k_j}$, temos:

$$[c_k^\dagger c_k \, , c_k] = -c_k$$ (usando "k" ao invés de "k_j")

$$[c_k^\dagger c_k \, , c_k^\dagger] = +c_k$$ (idêntico ao caso de bósons)

Temos então

$$(c_k^\dagger c_k)^2 = c_k^\dagger \overbrace{c_k c_k^\dagger}^{(1-c_k^\dagger c_k)} c_k = c_k^\dagger c_k - \underbrace{\overbrace{c_k^\dagger c_k^\dagger}^{(c_k^\dagger)^2} \overbrace{c_k c_k}^{(c_k)^2}}_{\text{zero}} = c_k^\dagger c_k \,//$$

Logo se $|n_k\rangle$ é auto-estado de $c_k^\dagger c_k$ com auto-valor n_k:

$$(c_k^\dagger c_k)^2 |n_k\rangle = n_k^2 |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle \Rightarrow \boxed{n_k^2 = n_k} \Rightarrow \boxed{n_k = 0, 1}$$

ou seja, de fato $c_k^\dagger c_k$ pode ser associado com $\hat{n}_k$.

Temos então

$c_k \lvert n_k = 1\rangle = \lvert n_k = 0\rangle$	$c_k^\dagger c_k \lvert n_k (=0,1)\rangle = n_k \lvert n_k\rangle$
$c_k^\dagger \lvert n_k = 0\rangle = \lvert n_k = 1\rangle$	
(alternativamente)	$\{c_k, c_{k'}\} = \{c_k^\dagger c_{k'}^\dagger\} = 0$
$c_k \lvert n_k = 0\rangle = 0$	$\{c_k, c_{k'}^\dagger\} = \delta_{kk'}$
$c_k^\dagger \lvert n_k = 1\rangle = 0$	

Aplicando vários operadores $c_{k_i}^\dagger$ ao vácuo (nenhum repetido!), obtemos qualquer estado de N-férmions $|n_{k_1}, n_{k_2} \dots\rangle_{(A)}$ (Anti-simetrizado)

$$c_{k_1}^\dagger c_{k_2}^\dagger c_{k_4}^\dagger c_{k_7}^\dagger \dots |0\rangle = |\underset{n_{k_1}}{1}, \underset{n_{k_2}}{1}, \underset{n_{k_3}}{0}, \underset{n_{k_4}}{1}, 0, 0, \underset{n_{k_7}}{1}, \dots\rangle_{(A)} =$$ ← 2ª quantização

1ª quantização

$$= S_-\left(|\varphi_{k_1}^{1P}\rangle |\varphi_{k_2}^{1P}\rangle |\varphi_{k_4}^{1P}\rangle |\varphi_{k_7}^{1P}\rangle \dots\right)$$

Operadores em 2ª quantização

Operadores na base $\{|\varphi^{1p}_{k_j}\rangle\}$ (1ª quantização)

- Operadores de 1 corpo (ex energia cinética) são escritos como:

$$\hat{T}_a = \sum_{k_i, k_j} (\hat{T}_a)_{k_i k_j} |\varphi^{1p}_{k_i}\rangle\langle\varphi^{1p}_{k_j}| \quad \text{onde} \quad (\hat{T}_a)_{k_i k_j} = \langle\varphi^{1p}_{k_i}|\hat{T}_a|\varphi^{1p}_{k_j}\rangle$$

- Operadores de 2 corpos (ex interação Coulombiana):

Mais complicado: aplica em um estado de 2 corpos $|\varphi^{1p}_{k_i}\rangle|\varphi^{1p}_{k_j}\rangle$:

$$\hat{V}_{ab} = \sum_{\substack{k_i k_j,\\ k_l k_m}} (\hat{V}_{ab})_{\substack{k_i k_j\\ k_l k_m}} |\varphi^{1p}_{k_i}\rangle|\varphi^{1p}_{k_j}\rangle\langle\varphi^{1p}_{k_l}|\langle\varphi^{1p}_{k_m}|$$

onde

$$(\hat{V}_{ab})_{\substack{k_i k_j\\ k_l k_m}} = \langle\varphi^{1p}_{k_i}|\langle\varphi^{1p}_{k_j}|\hat{V}_{ab}|\varphi^{1p}_{k_l}\rangle|\varphi^{1p}_{k_m}\rangle \quad \text{por exemplo:}$$

$$= \int d^3\vec{r}_a\, d^3\vec{r}_b\, \varphi^{1p*}_{k_i}(\vec{r}_a)\varphi^{1p*}_{k_j}(\vec{r}_b)\, V(\vec{r}_a - \vec{r}_b)\, \varphi^{1p}_{k_l}(\vec{r}_a)\varphi^{1p}_{k_m}(\vec{r}_b)$$

- Soma de N operadores de 1 corpo: aplica em um estado de N-part.

$$\boxed{\hat{T}_{TOT} = \sum_{m=1}^{N} \hat{T}_m} \Rightarrow T_{TOT} \overbrace{|\varphi^{1p}_{k_{n_1}}\rangle|\varphi^{1p}_{k_{n_2}}\rangle\ldots|\varphi^{1p}_{k_{n_N}}\rangle}^{N\text{-orbitais}} = \sum_{m=1}^{N} \hat{T}_m |\varphi^{1p}_{k_{n_1}}\rangle\ldots|\varphi^{1p}_{k_{n_N}}\rangle$$

$$\hat{T}_{TOT}|\varphi^{1p}_{k_{n_1}}\rangle\ldots|\varphi^{1p}_{k_{n_N}}\rangle = \sum_{m=1}^{N}\sum_{k_i k_j} (\hat{T})_{k_i k_j}\, \underline{\underline{\delta_{k_j k_{n_m}}}}\, |\varphi^{1p}_{k_{n_1}}\rangle\ldots\underset{\uparrow\ \boxed{\text{posição } m}}{|\varphi^{1p}_{k_i}\rangle}\ldots|\varphi^{1p}_{k_{n_N}}\rangle$$

Em 2ª quantização: por exemplo $\hat{T}_{TOT}$ aplicado em um estado bosonico de N-partículas.

$$\hat{T}_{TOT}\left[b^{+}_{k_{n_1}} b^{+}_{k_{n_2}} \dots \overbrace{b^{+}_{k_{n_m}}}^{\boxed{p \text{ vezes}}} \dots b^{+}_{k_{n_N}} |0\rangle\right] =$$

posições n_m

$$= \sum_{k_i k_j} \underset{=}{(\hat{T}_1)_{k_i k_j}} \sum_{m=1}^{N} \delta_{k_j k_{n_m}} b^{+}_{k_{n_1}} \dots b^{+}_{k_i} \underbrace{b^{+}_{k_{n_m}}}_{\boxed{p-1 \text{ vezes}}} \dots b^{+}_{k_{n_N}} |0\rangle$$

Como escrever $\hat{T}_{TOT}$ em termos dos operadores $b^{+}_{k_j}$?

Note que o estado que aparece na soma do lado direito tem uma contribuição do tipo $b^{+}_{k_i} (b^{+}_{k_{n_m}})^{p-1}|0\rangle$ se o estado do lado esquerdo tiver uma contribuição do tipo $(b^{+}_{k_{n_m}})^{p}|0\rangle$ (com $p>0$. Se $p=0$, a contribuição não existe). Agora, (mostre!) em geral

$$\boxed{\frac{b_k b^{+}_k (b^{+}_k)^{p-1}|0\rangle}{p} = (b^{+}_k)^{p-1}|0\rangle} \Rightarrow b^{+}_{k_i} (b^{+}_{k_{n_m}})^{p-1}|0\rangle = \left(\frac{1}{p} b^{+}_{k_i} b_{k_{n_m}}\right)(b^{+}_{k_{n_m}})^{p}|0\rangle$$

de modo que podemos reordenar a soma do lado direito como

$$\sum_{m=1}^{N} \delta_{k_j k_{n_m}} \frac{1}{p}(b^{+}_{k_i} b_{k_{n_m}}) \left[b^{+}_{k_{n_1}} b^{+}_{k_{n_2}} \dots \overbrace{b^{+}_{k_{n_m}}}^{\boxed{p \text{ vezes}}} \dots b^{+}_{k_{n_N}} |0\rangle\right]$$

$$= p \cdot \frac{1}{p}(b^{+}_{k_i} b_{k_j}) \left[b^{+}_{k_{n_1}} b^{+}_{k_{n_2}} \dots b^{+}_{k_{n_N}}\right]|0\rangle$$

Logo:

$$\boxed{\hat{T}_{TOT} |n_1, n_2 \dots n_N\rangle_{(s)} = \sum_{k_i k_j} T_{k_i k_j} b^{+}_{k_i} b_{k_j} |n_1 n_2 \dots n_N\rangle_{(s)}}$$

Para o caso de operadores de 2 partículas, a generalização é direta, com base em argumentos semelhantes.

$$\boxed{\hat{V}_{TOT} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m_1 \\ m_2 \\ (m_1 \neq m_2)}}^{N} \hat{V}_{m_1, m_2} = (\ldots) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_i k_j \\ k_\ell k_m}} V_{k_i k_j, k_\ell k_m} \, b^{\dagger}_{k_i} b^{\dagger}_{k_j} b_{k_m} b_{k_\ell}}$$

Também é possível mostrar (mostre!) que a mesma forma dos operadores é obtida no caso de sistemas fermiônicos.

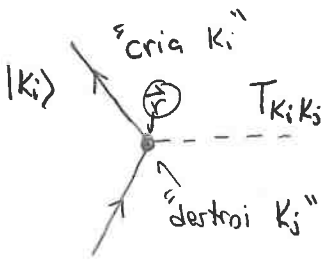
$$\hat{T}_{TOT} = \sum_{k_i k_j} (\hat{T})_{k_i k_j} \, c^{\dagger}_{k_i} c_{k_j}$$

férmions

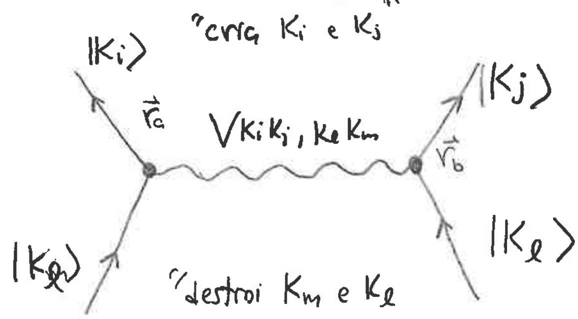
$$\hat{V}_{TOT} = \sum_{\substack{k_i k_j \\ k_\ell k_m}} (\hat{V})_{\substack{k_i k_j \\ k_\ell k_m}} \, c^{\dagger}_{k_i} c^{\dagger}_{k_j} c_{k_m} c_{k_\ell}$$

ordem normal

Representação "gráfica" de cada termo



$\hat{T} \to$ 1 corpo



$\hat{V} \to$ 2 corpos

Segunda quantização e estatística

Voltemos ao caso discutido na Aula 1 em que a base de estados de 1 partícula são auto estados de algum Hamiltoniano de 1 partícula $H_a^{(1P)}$:

$$H_a^{(1P)} |\varphi_K^{1P}\rangle = \varepsilon_K |\varphi_K^{1P}\rangle$$

Um sistema de N partículas não interagentes (no mesmo potencial) terá um Hamiltoniano

$$\hat{H}_{TOT} = \sum_{a=1}^{M} H_a^{(1P)} = (\text{como vimos}) = \sum_{K_i K_j} \underbrace{(H_a^{(1P)})_{K_i K_j}}_{\varepsilon_{K_i} \delta_{K_i K_j}} C_{K_i}^{+} C_{K_j} = \sum_{K_i} \varepsilon_{K_i} C_{K_i}^{+} C_{K_i}$$

onde $C_{K_i}^{+}, C_{K_i}$ são operadores bosonicos ou fermiônicos

A boa notícia é que $\hat{H}_{TOT}$ é diagonal nos operadores C_K^{+} que criam partículas nos orbitais $|\varphi_K^{1P}\rangle$ desde que não haja interações entre as partículas. Podemos, a partir disso obter informações sobre o sistema de N partículas, sobretudo em relação à estatística de distribuição de alguns observáveis.

Introduzimos o operador densidade $\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}_{TOT}}$ (onde $\beta = \frac{1}{K_B T}$) para o sistema quântico descrito por $\hat{H}_{TOT}$ conectado a um reservatório térmico à temperatura T. Se diagonalizarmos $\hat{H}_{TOT}$ e obtivermos seu espectro de muitos corpos

$$\hat{H}_{TOT} |\varphi_{IK}^{(A,S)\,N}\rangle = E_{IK} |\varphi_{IK}^{(A,S)\,N}\rangle$$ (note que E_{IK} é a energia do estado de N-corpos)

Temos

$$\boxed{\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}_{TOT}} = \sum_{IK} |\varphi_{IK}^{(A,S)\,N}\rangle e^{-\beta E_{IK}} \langle \varphi_{IK}^{(A,S)\,N}|}$$

$$\mathbb{1} = \sum_{IK} |\varphi_{IK}\rangle\langle\varphi_{IK}|$$

A probabilidade de se encontrar o sistema de <u>N-partículas</u> em um estado de energia $E_{\mathbb{K}}$ será

$$\boxed{P(E_{\mathbb{K}}) = \frac{e^{-\beta E_{\mathbb{K}}}}{\sum_{\mathbb{K}} e^{-\beta E_{\mathbb{K}}}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\mathbb{K}}}}$$

onde Z é a função de partição <u>canônica</u> ($T, N \to$ fixos)

Note que $\boxed{Z = Tr[\hat{\rho}]}$. Na verdade, a <u>média térmica</u> de qualquer operador $\hat{A}$ pode ser escrita como

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mathbb{K}} \langle \varphi_{\mathbb{K}}^{(A,S)N} | \hat{A} | \varphi_{\mathbb{K}}^{(A,S)N} \rangle e^{-\beta E_{\mathbb{K}}} = \frac{Tr[\hat{\rho}\hat{A}]}{Tr[\hat{\rho}]}$$

Muitas vezes é apropriado trabalharmos no <u>ensemble gran-canônico</u> no qual o número de partículas não é fixo. Nesse caso, temos

- $\hat{\rho}_G \equiv e^{-\beta(H_{TOT} - \mu \hat{N})}$; • $Z_G = Tr[\hat{\rho}_G]$

$\hat{N} \to$ operador número total
$\mu \to$ potencial químico (fixo)

- $\langle \hat{A} \rangle_G = \dfrac{Tr[\hat{\rho}_G \hat{A}]}{Tr[\hat{\rho}_G]}$

Calculemos, por exemplo, a média térmica do operador $\hat{n}_{K_i} = C_{K_i}^{+} C_{K_i}$ para o Hamiltoniano $\hat{H}_{TOT} = \sum_{K_i} \varepsilon_{K_i} C_{K_i}^{+} C_{K_i}$ no ensemble grand canônico. Nesse caso $\langle n_{K_i} \rangle$ vai nos dar a distribuição de probabilidade $n(\varepsilon_{K_i})$ de ocupação do estado de partícula única ε_{K_i} em um gás de partículas não-interagentes a uma temperatura T e potencial químico μ. Faremos o caso para bósons e férmions.

Distribuição para Férmions: $n_F(\varepsilon_K)$

Como $\hat{N} = \sum_{K_i=0}^{\infty} \hat{n}_{K_i}$ comuta com $\hat{H}_{TOT} = \sum_{K_i} \varepsilon_{K_i} \hat{n}_{K_i}$, temos

$$n_F(\varepsilon_{K_i}) = \frac{Tr[\rho_G \hat{n}_{K_i}]}{Tr[\rho_G]} = \frac{\sum_{\mathbb{K}\,(N)} \langle \varphi_{\mathbb{K}}^{(A)N} | e^{-\beta(\hat{H}_{TOT} - \mu \hat{N})} \hat{n}_{K_i} | \varphi_{\mathbb{K}}^{(A)N} \rangle}{\sum_{\mathbb{K}\,(N)} \langle \varphi_{\mathbb{K}}^{(A)N} | e^{-\beta(\hat{H}_{TOT} - \mu \hat{N})} | \varphi_{\mathbb{K}}^{(A)N} \rangle} =$$

Para Férmions, $n_K = 0, 1$

$$= \frac{\sum_{n_{K_1} n_{K_2} \dots} \langle n_{K_1} n_{K_2} \dots | e^{-\beta(H_{TOT} - \mu \hat{N})} n_{K_i} | n_{K_1} n_{K_2} \dots \rangle}{\sum_{n_{K_1} n_{K_2} \dots} \langle n_{K_1} n_{K_2} \dots | e^{-\beta(H_{TOT} - \mu \hat{N})} | n_{K_1} n_{K_2} \dots \rangle}$$

(soma apenas os casos em que $n_{K_i} = 1$)

(soma 2 casos em que $n_K = 0, 1$)

$$\overset{(*)}{=} \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{K_i} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{K_i} - \mu)}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_{K_i} - \mu)}} \quad //$$

Distribuição para bósons: $n_B(\varepsilon_K)$

Para o caso de bósons, não temos restrições sobre n_K. Assim:

$$n_B(\varepsilon_{K_i}) = \frac{\sum_{n_{K_1} n_{K_2} \dots} \langle n_{K_1} n_{K_2} \dots | e^{-\beta(H_{TOT} - \mu \hat{N})} n_{K_i} | n_{K_1} n_{K_2} \dots \rangle}{\sum_{n_{K_1} n_{K_2}} \langle n_{K_1} n_{K_2} \dots | e^{-\beta(H_{TOT} - \mu \hat{N})} | n_{K_1} n_{K_2} \dots \rangle} \overset{(*)}{=} \frac{\sum_{n_{K_i}=0}^{\infty} n_{K_i} \Big(\overbrace{e^{-\beta(\varepsilon_K - \mu)}}^{\equiv \lambda_K < 1}\Big)^{n_{K_i}}}{\sum_{n_{K_i}=0}^{\infty} \left(e^{-\beta(\varepsilon_K - \mu)}\right)^{n_{K_i}}}$$

$$= \frac{\lambda_K \frac{d}{d\lambda_K} \sum_K (\lambda_K)^{n_K}}{\sum_K (\lambda_K)^{n_K}} = \frac{\lambda_K}{(1-\lambda_K)^2} \cdot \cancel{(1-\lambda_K)} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_K - \mu)} - 1}$$

$$= \frac{1}{1-\lambda_K} \leftarrow \sum_K (\lambda_K)^{n_K}$$