

# Aula 2 - Segunda Quantização

(1)

- Representação dos números de ocupação:

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

$$|\Psi_i^{(S,A)N}\rangle = \underbrace{A_i}_{\text{norm}} \hat{S}_{\pm} (|\varphi_{k_1}^{IP}\rangle |\varphi_{k_2}^{IP}\rangle \dots |\varphi_{k_N}^{IP}\rangle)$$

↓  
simetrização/anti-simetrização

$$\hat{S}_{\pm} \prod_j^N \varphi_{k_j}^{IP}(r_j) = \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}^{IP}(r_1) & \dots & \varphi_{k_N}^{IP}(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{k_1}^{IP}(r_N) & \dots & \varphi_{k_N}^{IP}(r_N) \end{vmatrix}$$

(-) Determinante  
(+) Permanente

Uma simplificação possível é representar  $|\Psi_i^{(S,A)N}\rangle$  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  $1p$ )  $|\varphi_{k_j}^{IP}\rangle$ .

Obviamente  $\sum_j n_{k_j} = N$  é um vínculo.

Exemplos:  $N=2$  bósons na base  $\{|\varphi_1^{IP}\rangle, |\varphi_2^{IP}\rangle, |\varphi_3^{IP}\rangle\}$

Estado  $|\Psi_1^{(S)N=2}\rangle = |\varphi_1^{IP}\rangle \otimes |\varphi_1^{IP}\rangle$

$$|n_1, n_2, n_3\rangle :$$

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 0 \quad n_3 = 0$$

"Permanente"

$$|\Psi_5^{(S)N=2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_2^{IP}\rangle |\varphi_3^{IP}\rangle + |\varphi_3^{IP}\rangle |\varphi_2^{IP}\rangle)$$

↳

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

$N=2$  férmions

"Determinante"

$$|\Psi_1^{(A)N=2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1^{IP}\rangle |\varphi_2^{IP}\rangle - |\varphi_2^{IP}\rangle |\varphi_1^{IP}\rangle) \rightarrow n_1 = 1 \quad n_2 = 1 \quad n_3 = 0$$

$$|\Psi_2^{(A)N=2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1^{IP}\rangle |\varphi_3^{IP}\rangle - |\varphi_3^{IP}\rangle |\varphi_1^{IP}\rangle) \rightarrow n_1 = 1 \quad n_2 = 0 \quad n_3 = 1$$

Definimos então "operadores de número"  $\hat{n}_{k_j}$  que, essencialmente contam o número de partículas ocupando o orbital  $|\psi_{k_j}^{IP}\rangle$  no estado  $|n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_j}, \dots, n_{k_N}\rangle_{A,S}$ :

$$\hat{n}_{k_j} |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_j}, \dots, n_{k_N}\rangle_{A,S} = n_{k_j} |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_j}, \dots, n_{k_N}\rangle_{A,S}$$

Disso decorre que as auto-valores de  $\hat{n}_{k_j}$  serão: 0, 1, ...

$$\left. \begin{array}{l} \text{férmions} : n_{k_j} = 0, 1 \\ \text{bósons} : n_{k_j} = 0, 1, 2, 3, \dots \end{array} \right\} \text{ Tal que } \boxed{\sum_{k_j} n_{k_j} = N}$$

Ou seja, dado  $N$  e uma base de  $1p$   $\{|\psi_{k_j}^{IP}\rangle\}$ , teremos bases do estado de  $N$  partículas descritas por  $|n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_j}, \dots, n_{k_N}\rangle_{A,S}$  várias.

Exemplo: base:  $\{|\psi_1^{IP}\rangle, |\psi_2^{IP}\rangle, |\psi_3^{IP}\rangle, |\psi_4^{IP}\rangle\} \rightarrow |n_1, n_2, n_3, n_4\rangle_{A,S}$   $\begin{cases} A \rightarrow \text{Férmions} \\ S \rightarrow \text{Bósons} \end{cases}$

Férmions: ||

Bósons:

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$

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, (\text{etc, "igual" a férmions}) \dots$ $+  2, 0, 0, 0\rangle,  0, 2, 0, 0\rangle,  0, 0, 2, 0\rangle,  0, 0, 0, 2\rangle$
3	$ 1, 1, 1, 0\rangle, \dots (\text{etc, "igual" a férmions})$ $+  2, 1, 0, 0\rangle,  2, 0, 1, 0\rangle,  2, 0, 0, 1\rangle,  1, 2, 0, 0\rangle,  1, 0, 2, 0\rangle,  1, 0, 0, 2\rangle$

Exemplo: Considere o estado de N corpos:

$$|\Psi\rangle = |\varphi_3^{1p}\rangle |\varphi_6^{2p}\rangle |\varphi_1^{3p}\rangle |\varphi_1^{4p}\rangle$$

escrito em termos de estados de 1 corpo que formam a base

$$\{|\varphi_1^{1p}\rangle, |\varphi_2^{1p}\rangle, |\varphi_3^{1p}\rangle, |\varphi_4^{1p}\rangle, |\varphi_5^{1p}\rangle, |\varphi_6^{1p}\rangle\}$$

Perguntas:

1) Qual o valor de N?

2) O estado  $|\Psi\rangle$  descreve

- a) Um sistema de N bósons indistinguíveis.
- b) Um sistema de N férmions indistinguíveis.
- c) Nenhuma das anteriores.

Por quê?

## Operadores de criação e destruição

3

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

**Bósons:** Definimos o operador  $b_{k_j}^+$  que cria uma partícula no orbital  $|\varphi_{k_j}^i\rangle$ :

$$b_{k_j}^+ |n_{k_1}, \dots, n_{k_j}, \dots\rangle_{(S)} = A_+^{(S)}(n_{k_j}) |n_{k_1}, \dots, (n_{k_j} + 1), \dots\rangle_{(S)}$$

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

Note que, dentre todas as elementos de matriz possíveis de  $\langle 1b^+ |$ , apenas  $\langle n_{k_1}, \dots, (n_{k_j} + 1), \dots | b_{k_j}^+ | n_{k_1}, \dots, n_{k_j}, \dots \rangle$  será não-nulo

O operador adjunto será  $b_{k_j} = (b_{k_j}^+)^{\dagger}$  de modo que

$$\begin{aligned} \text{o elemento de matriz não-nulo será } & \langle n_{k_1}, \dots, n_{k_j}, \dots | (b_{k_j}^+)^{\dagger} | n_{k_1}, \dots, n_{k_j} + 1, \dots \rangle^* \\ = & \langle \dots, n_{k_j} + 1, \dots | (b_{k_j}^+)^{\dagger} | \dots, n_{k_j} + 1, \dots \rangle = \langle \dots, n_{k_j}, \dots | b_{k_j} | \dots, (n_{k_j} + 1), \dots \rangle \end{aligned}$$

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

$$\langle n_{k_1}, \dots, n_{k_j}', \dots | b_{k_j}^+ | n_{k_1}, \dots, n_{k_j}' - 1, \dots \rangle^* = \langle n_{k_1}, \dots, (n_{k_j}' - 1), \dots | b_{k_j} | n_{k_1}, \dots, n_{k_j}' \dots \rangle$$

ou seja:

$$b_{k_j} |n_{k_1}, \dots, n_{k_j}, \dots\rangle_{(S)} = A_-^{(S)}(n_{k_j}) |n_{k_1}, \dots, (n_{k_j} - 1), \dots\rangle_{(S)}$$

de modo que  $b_{k_j}$  destrói uma partícula no orbital  $|\varphi_{k_j}^i\rangle$ .

Para  $i \neq j$ , vemos que aplicações sucessivas de  $b_{k_j}^+$  e  $b_{k_i}^+$  levam ao mesmo estado (a menos de uma constante) para qualquer ordem de aplicações ( $b_{k_i}^+ b_{k_j}^+$  ou  $b_{k_j}^+ b_{k_i}^+$ ) uma vez que estados bósônicos são simétricos no estado de partícula única  $|\Psi_{k_i}^p\rangle$ .

Assim, é natural esperar que  $b_{k_i}^+$  e  $b_{k_j}^+$  comutem entre si de modo que

$$b_{k_i}^+ b_{k_j}^+ |n_{k_i} \dots n_{k_j} \dots\rangle = b_{k_j}^+ b_{k_i}^+ |n_{k_i} \dots n_{k_j} \dots\rangle$$

$$= A_+^{(i)}(n_{k_i}) A_+^{(j)}(n_{k_j}) | \dots (n_{k_i}+1) \dots (n_{k_j}+1) \dots \rangle$$

ou seja  $[b_{k_i}^+, b_{k_j}^+] = 0$  ( $i \neq j$ ). O mesmo raciocínio pode ser aplicado para  $b_{k_i}$  e  $b_{k_j}$  logo  $[b_{k_i}, b_{k_j}] = 0$

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

$b_{k_j}^+ (b_{k_j} |0\rangle) = 0$ . Porém  $b_{k_j} b_{k_j}^+ |0\rangle \propto |0\rangle$  (!) já que

$$b_{k_j}^+ |0\rangle = A_+^{(j)}(0) | \dots, \overset{n_j}{1}, 0, \dots \rangle \Rightarrow b_{k_j} (b_{k_j}^+ |0\rangle) = A_-(j) A_+(j) |0,0,0,\dots\rangle$$

Escolhamos  $\begin{cases} A_-(j) = 1 \\ A_+(j) = 1 \end{cases}$

de modo que  $b_{k_j} b_{k_j}^+ |0\rangle = |0\rangle$ . Logo, o comutador  $b_{k_j} b_{k_j}^+ - b_{k_j}^+ b_{k_j}$  é

$$b_{k_j} b_{k_j}^+ |0\rangle - b_{k_j}^+ b_{k_j} |0\rangle = |0\rangle - 0 \Rightarrow [b_{k_j}, b_{k_j}^+] |0\rangle = |0\rangle$$

Impomos que  $[b_{k_i}, b_{k_i}^+] = 1$  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

$\hat{N}_{kj} = \hat{b}_{kj}^\dagger \hat{b}_{kj}$  (usando "k" ao invés de "kj")  $\hat{N}_k = \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k$

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  $\lambda$ :  $\lambda|\phi_\lambda\rangle = b_k^\dagger b_k|\phi_\lambda\rangle$  sendo  $\lambda \geq 0$ ! 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

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

SE  $\lambda$  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-valor positivos. Logo,  $\lambda$  deve ser um

número inteiro tal que, para um certo n,  $\lambda - n = 0 \Rightarrow \lambda = 0, 1, 2, \dots$

6

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \|b_k |n_k\rangle\| = \sqrt{n_k} \quad // \quad = 1 + b_k^\dagger b_k$$

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

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

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

Logo:

$$\begin{aligned} b_k |n_k\rangle &= \sqrt{n_k} |n_k - 1\rangle & e \quad b_k^\dagger b_k |n_k\rangle &= n_k |n_k\rangle \\ b_k^\dagger |n_k\rangle &= \sqrt{n_k + 1} |n_k + 1\rangle \end{aligned}$$

Aplicando vários operadores  $b_{k_j}^\dagger$  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!

$$\underbrace{b_{k_1}^\dagger b_{k_1}^\dagger \dots b_{k_2}^\dagger b_{k_2}^\dagger \dots}_{n_{k_1} \quad n_{k_2}} |0\rangle = |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots\rangle_{(S)} = S_+ \left( \underbrace{|\varphi_{k_1}^{(p)}\rangle \dots |\varphi_{k_1}^{(p)}\rangle}_{n_{k_1}} \underbrace{|\varphi_{k_2}^{(p)}\rangle \dots |\varphi_{k_2}^{(p)}\rangle}_{n_{k_2}} \dots \right)$$

$2^\circ$  quantizações  $\uparrow$  Simetrização  $\downarrow$   $1^\circ$  quantizações

# Operadores de criação/destruição (cont)

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

$$C_{k_j}^+ |n_{k_1}, \dots, n_{k_j}, \dots\rangle_{(A)} = A_+^{(A)}(n_{k_j}) |n_{k_1}, \dots, n_{k_j}+1, \dots\rangle_{(A)}$$

$$C_{k_j} |n_{k_1}, \dots, n_{k_j}, \dots\rangle_{(A)} = A_-^{(A)}(n_{k_j}) |n_{k_1}, \dots, n_{k_j}-1, \dots\rangle_{(A)}$$

sendo que  $n_{k_j} = 0, 1 \forall j$ . No entanto, a ordem das orbitais tem um significado pois a troca de duas partículas em orbitais diferentes idênticas leva a uma fase global de  $\pi$  no estado. Assim:

$$(\lambda \neq j) | \dots, n_{k_i} = 1, \dots, n_{k_j} = 1, \dots \rangle = - | \dots, n_{k_j} = 1, \dots, n_{k_i} = 1, \dots \rangle \quad (x) \textcircled{7a}$$

$$\Rightarrow C_{k_j}^+ C_{k_i}^+ | \dots, 0, \dots, 0, \dots \rangle = - C_{k_i}^+ C_{k_j}^+ | \dots, 0, \dots, 0, \dots \rangle$$

↑  
mesmo estado

$$\Rightarrow C_{k_j}^+ C_{k_i}^+ = - C_{k_i}^+ C_{k_j}^+ \Rightarrow \boxed{C_{k_j}^+ C_{k_i}^+ + C_{k_i}^+ C_{k_j}^+ = 0} \quad \text{ANTI-COMUTAM}$$

Escrevemos:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{k_i}^+, C_{k_j}^+ \\ C_{k_i}, C_{k_j} \end{array} \right\} = 0 \quad \boxed{\lambda \neq j} \quad \left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} C_{k_i}^+, C_{k_j}^+ \\ C_{k_i}, C_{k_j} \end{array} \right\}} \right\} \text{(férmions)}$$

( $i=j$  tb  $\rightarrow$  vide a seguir)

Analogamente:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{k_i}^+, C_{k_j} \\ C_{k_i}, C_{k_j}^+ \end{array} \right\} = 0 \quad \boxed{\lambda \neq j} \quad \left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} C_{k_i}^+, C_{k_j} \\ C_{k_i}, C_{k_j}^+ \end{array} \right\}} \right\} \text{ANTI-COMUTADOR}$$

( $i=j$  tb  $\rightarrow$  vide a seguir)

e ainda

$$\left\{ C_{k_i}, C_{k_j} \right\} = 0 \quad \boxed{\lambda \neq j}$$

$$\{ \hat{A}, \hat{B} \} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$$



(\*) Lembrando que, no caso de férmions, o estado

$|n_{k_1}, n_{k_2}, \dots, n_{k_i}, \dots, n_{k_j}, \dots\rangle$  = representa um determinante de Slater e não um simples produto de estados de partícula única. Por exemplo, voltando à nossa base de 6 orbitais:

$$\{|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, |\psi_3\rangle, |\psi_4\rangle, |\psi_5\rangle, |\psi_6\rangle\}$$

um estado na rep. de números de ocupação: com  $N=3$ , por exemplo:

$|n_1=0, n_2=1, n_3=1, n_4=0, n_5=1, n_6=0\rangle$  seria representado na base  $\{|\vec{r}\rangle\}$  (digamos):

$$\frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_3) \\ \psi_3(\vec{r}_1) & \psi_3(\vec{r}_2) & \psi_3(\vec{r}_3) \\ \psi_5(\vec{r}_1) & \psi_5(\vec{r}_2) & \psi_5(\vec{r}_3) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3!}} \left( \psi_2(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) \psi_5(\vec{r}_3) - \psi_2(\vec{r}_1) \psi_5(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_3) + \psi_5(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \psi_3(\vec{r}_3) - \psi_3(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \psi_5(\vec{r}_3) + \psi_3(\vec{r}_1) \psi_5(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_3) - \psi_5(\vec{r}_1) \psi_3(\vec{r}_2) \psi_2(\vec{r}_3) \right)$$

ou, em notações de ket:

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 | n_2=1, n_3=1, n_5=1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \sum_{p \in S^{(3)}} \left( \prod_{j=1}^3 \psi_{k_j}(\vec{r}_{p(j)}) \right) \text{sign}(p)$$

onde  $p$  é uma permutação das  $N!$  permutações possíveis

e  $\text{sign}(p)$  indica o sinal da permutação  $p$  que é multiplicado por  $-1$  a cada troca de partículas.

Se eu mudar a ordem das  $|\psi_{k_j}\rangle$ , o estado inteiro ganha uma fase de  $-1$ . Logo; por exemplo, troco " $|\psi_3\rangle$ " por " $|\psi_5\rangle$ ":

$$\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 | n_2=1, n_5=1, n_3=1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_3) \\ \psi_5(\vec{r}_1) & \psi_5(\vec{r}_2) & \psi_5(\vec{r}_3) \\ \psi_3(\vec{r}_1) & \psi_3(\vec{r}_2) & \psi_3(\vec{r}_3) \end{vmatrix} = - \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 | n_2=1, n_3=1, n_5=1 \rangle$$

o que é equivalente a trocar a partícula "3" pela partícula "5",

Para  $i=j$ , temos novamente que tomar cuidado. Um estado  $|\hat{n}_{k_1}, \hat{n}_{k_2}, \dots, \hat{n}_{k_j}, \dots\rangle$  é um det. de Slater e a ordem das estados de partícula única define o sinal. Podemos sempre escolher o ordenamento (e o sinal global) tal que

$$\begin{cases} C_{k_j}^+ |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle = (-1)^{\sum_{i < j} n_{k_i}} |\dots, n_{k_j}=1, \dots\rangle \equiv \theta_{k_j} |\dots, n_{k_j}=1, \dots\rangle \\ C_{k_j}^+ |\dots, n_{k_j}=1, \dots\rangle = 0 \end{cases}$$

onde  $\theta_{k_j}$  será 0 ou 1 dependendo da ocupação dos estados  $k_i$   $i < j$ .  
Para o operador de destruição, temos:

$$\begin{cases} \hat{C}_{k_j} |\dots, n_{k_j}=1, \dots\rangle = (-1)^{\sum_{i < j} n_{k_i}} |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle \equiv \theta_{k_j} |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle \\ C_{k_j} |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle = 0 \Rightarrow (C_{k_j})^2 |\dots, n_{k_j}=1, 0, \dots\rangle = 0 \end{cases}$$

Logo:

$$\hat{C}_{k_j} \hat{C}_{k_j}^+ |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle = (\{C_{k_j}, C_{k_j}^+\} - C_{k_j}^+ C_{k_j}) |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle$$

$$C_{k_j} \theta_{k_j} |\dots, n_{k_j}=1, \dots\rangle = \{C_{k_j}, C_{k_j}^+\} |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle - \cancel{C_{k_j}^+ C_{k_j} |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle}^{\text{zero}}$$

$$\underbrace{(\theta_{k_j})^2}_{=1} |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle = \{C_{k_j}, C_{k_j}^+\} |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle \Rightarrow \boxed{\{C_{k_j}, C_{k_j}^+\} = 1}$$

onde usamos que  $C_{k_j} C_{k_j}^+ |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle = |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle \neq C_{k_j}^+ C_{k_j} |\dots, n_{k_j}=0, \dots\rangle = 0$

Chegamos à álgebra que obedecem os operadores fermiônicos.

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

o que leva a

$$\boxed{(C_{k_j}^+)^2 |\dots, n_{k_j}, \dots\rangle = 0 \quad (C_{k_j})^2 |\dots, n_{k_j}, \dots\rangle = 0}$$

(Lista)

Introduzindo o operador "número"  $C_k^\dagger C_k$ , temos:

$$[C_k^\dagger C_k, C_k] = -C_k \quad (\text{usando "k" ao invés de "k_j"})$$

$$[C_k^\dagger C_k, C_k^\dagger] = +C_k \quad (\text{idêntico ao caso de bósons})$$

Temos então  $(1 - C_k^\dagger C_k)$   $(C_k^\dagger)^2 (C_k)^2$

$$(C_k^\dagger C_k)^2 = C_k^\dagger C_k C_k^\dagger C_k = C_k^\dagger C_k - \underbrace{C_k^\dagger C_k^\dagger C_k C_k}_{\text{zero}} = C_k^\dagger C_k$$

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

$C_k  N_k=1\rangle =  N_k=0\rangle$	$C_k^\dagger C_k  N_k(=0,1)\rangle = N_k  N_k\rangle$
$C_k^\dagger  N_k=0\rangle =  N_k=1\rangle$	
(alternativamente)	$\{C_k, C_{k'}\} = \{C_k^\dagger C_{k'}^\dagger\} = 0$
$C_k  N_k=0\rangle = 0$	$\{C_k, C_{k'}^\dagger\} = \delta_{kk'}$
$C_k^\dagger  N_k=1\rangle = 0$	

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)

$$C_{k_1}^\dagger C_{k_2}^\dagger C_{k_4}^\dagger C_{k_3}^\dagger \dots |0\rangle = \underbrace{|1, 1, 0, 1, 0, 0, 1, \dots\rangle}_{(A)} = \leftarrow 2^{\text{ª}} \text{ quantização}$$

$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$   
 $N_{k_1} \quad N_{k_2} \quad N_{k_3} \quad N_{k_4} \quad N_{k_7}$

$$= S_- (|\psi_{k_1}^{IP}\rangle |\psi_{k_2}^{IP}\rangle |\psi_{k_4}^{IP}\rangle |\psi_{k_3}^{IP}\rangle \dots)$$

$\swarrow 1^{\text{ª}} \text{ quantização}$

# Operadores em 2ª quantização

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

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

$$\hat{T}_1 = \sum_{k_i, k_j} (\hat{T}_1)_{k_i k_j} |\psi_{k_i}^{1p}\rangle \langle \psi_{k_j}^{1p}| \quad \text{onde} \quad (\hat{T}_1)_{k_i k_j} = \langle \psi_{k_i}^{1p} | \hat{T}_1 | \psi_{k_j}^{1p} \rangle$$

• Operadores de 2 corpos (ex interações Coulombiana):

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

$$\hat{V}_{12} = \sum_{\substack{k_i k_j, \\ k_e k_m}} (\hat{V}_{12})_{k_i k_j, k_e k_m} |\psi_{k_i}^{1p}\rangle |\psi_{k_j}^{1p}\rangle \langle \psi_{k_e}^{1p} | \langle \psi_{k_m}^{1p} |$$

onde

$$(\hat{V}_{12})_{k_i k_j, k_e k_m} = \langle \psi_{k_i}^{1p} | \langle \psi_{k_j}^{1p} | \hat{V}_{12} | \psi_{k_e}^{1p} \rangle | \psi_{k_m}^{1p} \rangle \quad \text{por exemplo:}$$

$$= \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \psi_{k_i}^{1p*}(\vec{r}_1) \psi_{k_j}^{1p*}(\vec{r}_2) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \psi_{k_e}^{1p}(\vec{r}_1) \psi_{k_m}^{1p}(\vec{r}_2)$$

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

$$\hat{T}_{TOT} = \sum_{m=1}^N \hat{T}_m \Rightarrow \hat{T}_{TOT} |\psi_{k_{n_1}}^{1p}\rangle |\psi_{k_{n_2}}^{1p}\rangle \dots |\psi_{k_{n_N}}^{1p}\rangle = \sum_{m=1}^N \hat{T}_m |\psi_{k_{n_1}}^{1p}\rangle \dots |\psi_{k_{n_N}}^{1p}\rangle$$

$$\hat{T}_{TOT} |\psi_{k_{n_1}}^{1p}\rangle \dots |\psi_{k_{n_N}}^{1p}\rangle = \sum_{m=1}^N \sum_{k_i k_j} (\hat{T}_m)_{k_i k_j} \delta_{k_j k_{n_m}} |\psi_{k_{n_1}}^{1p}\rangle \dots |\psi_{k_i}^{1p}\rangle \dots |\psi_{k_{n_N}}^{1p}\rangle$$

↑  
posição m

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

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

$$= \sum_{k_i k_j} (\hat{T}_i)_{k_i k_j} \sum_{m=1}^N \delta_{k_j k_{n_m}} b_{k_{n_1}}^\dagger \dots \overbrace{b_{k_i}^\dagger}^{p-1 \text{ vezes}} b_{k_{n_m}}^\dagger \dots b_{k_{n_N}}^\dagger |0\rangle$$

↓ posições  $n_m$   
↑

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

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

$$\frac{b_k^\dagger b_k^\dagger (b_k^\dagger)^{p-1} |0\rangle}{p} = (b_k^\dagger)^{p-1} |0\rangle \Rightarrow b_{k_i}^\dagger (b_{k_{n_m}}^\dagger)^{p-1} |0\rangle = \left( \frac{1}{p} b_{k_i}^\dagger b_{k_{n_m}}^\dagger \right) (b_{k_{n_m}}^\dagger)^p |0\rangle$$

de modo que podemos reordenar a soma do lado direito

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

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

Logo:

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

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

$$\hat{V}_{TOT} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{m_1 \\ m_2 \\ (m_1 \neq m_2)}}^N \hat{V}_{m_1, m_2} = (\dots) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_i, k_j \\ k_e, k_m}} V_{k_i, k_j, k_e, k_m} b_{k_i}^+ b_{k_j}^+ b_{k_m} b_{k_e}$$

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

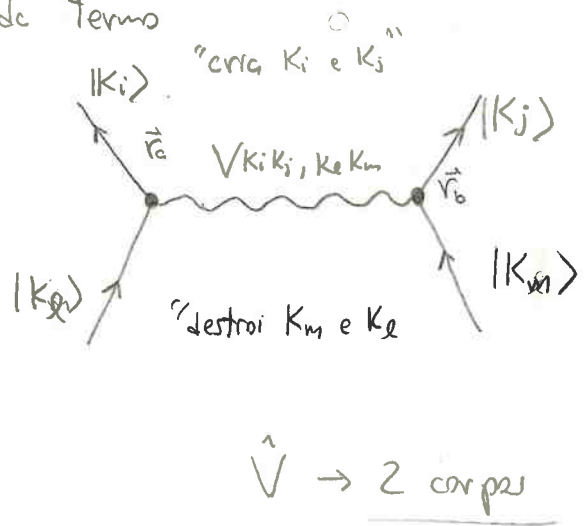
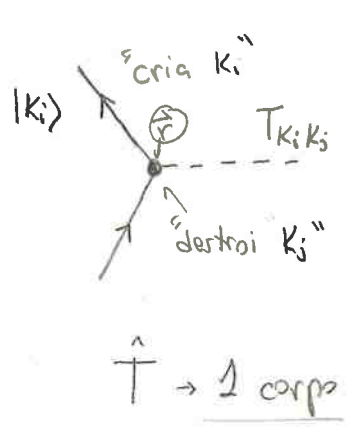
$$\hat{T}_{TOT} = \sum_{k_i, k_j} (\hat{T})_{k_i, k_j} c_{k_i}^+ c_{k_j}$$

$$\hat{V}_{TOT} = \sum_{\substack{k_i, k_j \\ k_e, k_m}} (\hat{V})_{k_i, k_j, k_e, k_m} c_{k_i}^+ c_{k_j}^+ c_{k_m} c_{k_e}$$

férmion

← ordem normal

Representação "gráfica" de cada termo



# Segunda quantização e estatística

(13)

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  $H_a^{(1P)}$ :

$$H_a^{(1P)} |\psi_{k_i}^{1P}\rangle = E_{k_i} |\psi_{k_i}^{1P}\rangle$$

Um sistema de  $N$  partículas não-interagentes <sup>no mesmo potencial</sup> terá um Hamiltoniano

$$\hat{H}_{TOT} = \sum_{a=1}^M H_a^{(1P)} = (\text{como vimos}) = \sum_{k_i, k_j} \underbrace{(H_a^{(1P)})_{k_i, k_j}}_{E_{k_i} \delta_{k_i, k_j}} C_{k_i}^\dagger C_{k_j} = \sum_{k_i} E_{k_i} C_{k_i}^\dagger C_{k_i}$$

onde  $C_{k_i}^\dagger, C_{k_i}$  são operadores bosônicos ou fermiônicos.

A boa notícia é que  $\hat{H}_{TOT}$  é diagonal nos operadores  $C_k^\dagger$  que criam partículas nas orbitais  $|\psi_k^{1P}\rangle$  desde que não haja interação 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

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

Temer

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

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

A probabilidade de se encontrar o sistema de N-partículas em um estado de energia  $E_{ik}$  será

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

onde  $Z$  é a função de partição canônica ( $T, N \rightarrow$  fixas)

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

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{ik} \langle \psi_{ik}^{(A,T)N} | \hat{A} | \psi_{ik}^{(A,T)N} \rangle e^{-\beta E_{ik}} = \frac{\text{Tr}[\hat{\rho} \hat{A}]}{\text{Tr}[\hat{\rho}]}$$

Muitas vezes é apropriado trabalhar no ensemble gran-canônico no qual o número de partículas não é fixo. Nesse caso, temos

•  $\hat{\rho}_G \equiv e^{-\beta(H_{\text{tot}} - \mu \hat{N})}$  ; •  $Z_G = \text{Tr}[\hat{\rho}_G]$   $\hat{N} \rightarrow$  operador número total  
•  $\langle \hat{A} \rangle_G = \frac{\text{Tr}[\hat{\rho}_G \hat{A}]}{\text{Tr}[\hat{\rho}_G]}$   $\mu \rightarrow$  potencial químico (fixo)

Calculemos, por exemplo, a média térmica do operador  $\hat{N}_{ki} = C_{ki}^\dagger C_{ki}$  para o Hamiltoniano  $\hat{H}_{\text{tot}} = \sum_{ki} E_{ki} C_{ki}^\dagger C_{ki}$  no ensemble grand-canônico.

Nesse caso  $\langle n_{ki} \rangle$  vai nos dar a distribuição de probabilidade  $n(E_{ki})$  de ocupação do estado de partícula única  $E_{ki}$  em um gás de partículas não-interagentes a uma temperatura  $T$  e potencial químico  $\mu$ . Faremos o caso para bósons e fermions.



### Distribuição para Férmions: $n_F(\epsilon_k)$

Comp  $\hat{N} = \sum_{k \neq 0}^{\infty} \hat{n}_{k_i}$  comuta com  $\hat{H}_{Tot} = \sum_{k_i} \epsilon_{k_i} \hat{n}_{k_i}$ , tem

$$n_F(\epsilon_{k_i}) = \frac{\text{Tr}[\rho_G \hat{n}_{k_i}]}{\text{Tr}[\rho_G]} = \frac{\sum_{\{N\}} \langle \varphi_{k_i}^{(N)} | e^{-\beta(H_{Tot} - \mu \hat{N})} | \varphi_{k_i}^{(N)} \rangle}{\sum_{\{N\}} \langle \varphi_{k_i}^{(N)} | e^{-\beta(H_{Tot} - \mu \hat{N})} | \varphi_{k_i}^{(N)} \rangle}$$

Para Férmions,  $n_k = 0, 1$

$$= \sum_{n_{k_1}, n_{k_2}, \dots} \langle n_{k_1}, n_{k_2}, \dots | e^{-\beta(H_{Tot} - \mu \hat{N})} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle$$

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

$$\frac{\sum_{n_{k_1}, n_{k_2}, \dots} \langle n_{k_1}, n_{k_2}, \dots | e^{-\beta(H_{Tot} - \mu \hat{N})} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle}{\sum_{n_{k_1}, n_{k_2}, \dots} \langle n_{k_1}, n_{k_2}, \dots | e^{-\beta(H_{Tot} - \mu \hat{N})} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle}$$

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

$$\stackrel{(*)}{=} \frac{e^{-\beta(\epsilon_{k_i} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_{k_i} - \mu)}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_{k_i} - \mu)}} //$$

### Distribuição para bósons: $n_B(\epsilon_k)$

Para o caso de bósons, não temos restrições sobre  $n_k$ . Assim:  $\lambda_k < 1$

$$n_B(\epsilon_k) = \frac{\sum_{n_{k_1}, n_{k_2}, \dots} \langle n_{k_1}, n_{k_2}, \dots | e^{-\beta(H_{Tot} - \mu \hat{N})} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle}{\sum_{n_{k_1}, n_{k_2}, \dots} \langle n_{k_1}, n_{k_2}, \dots | e^{-\beta(H_{Tot} - \mu \hat{N})} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle}$$

$$\stackrel{(*)}{=} \frac{\sum_{n_k=0}^{\infty} n_k (e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})^{n_k}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} (e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})^{n_k}}$$

$$= \lambda_k \frac{d}{d\lambda_k} \sum_k (\lambda_k)^{n_k} = \frac{\lambda_k}{(1 - \lambda_k)^2} \cdot (1 - \lambda_k) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}$$

$\left( \frac{1}{1 - \lambda_k} \right) \leftarrow \left( \sum_k (\lambda_k)^{n_k} \right)$