

Mecânica Quântica Avançada

Curso de mestrado em Física

Plano

1. Sistemas de várias partículas. Identidade das partículas quânticas. Operadores de permuta. Grupo simétrico S_n . Operadores das observáveis. Estados de N partículas idênticas (independentes). Bosões e fermiões. Princípio de exclusão de Pauli. Estados de 1, 2 e N fermiões. Segunda quantificação. Operadores de criação e aniquilação. Relações canônicas de comutação. Operadores de campo.

2. Simetrias e valores conserváveis. Grupo das translações do espaço. Grupo das rotações do espaço. Autofunções de momento cinético. Ângulos de Euler. Rotações de spin. Relação entre momento cinético orbital e spin. Momento angular total. Adição dos momentos angulares. Adição de 2 momentos. Relações recursivas para coeficientes de Clebsch-Gordan. Operadores vectores e regras de selectividade. Operadores tensores. Teorema de Wigner-Eckart. Ortogonalidade das funções de Wigner. Spin isotópico. Simetrias de inversão.

3. Teoria quântica de difusão. Sistemas referenciais de laboratório e de centro de massa. Características principais de difusão. Relação entre potencial de espalhamento e amplitude de difusão. Aproximação de Born. Teorema óptico. Propriedades analíticas de amplitude e fases de difusão. Caso de potencial atractivo: ressonância com estado ligado. Ressonâncias de baixas energias. Espalhamento das partículas idênticas. Identidade e spin isotópico.

4. Radiação electromagnética e a sua interacção com matéria. Equações de Maxwell e ondas electromagnéticas. Interacção de luz com matéria. Absorção de luz (aproximação de campo não quantificado). Quantificação (segunda) de campo electromagnético. Equilíbrio termodinâmico entre luz e matéria, relações de Einstein. Momentos multipolares de radiação: momento eléctrico dipolar, momento magnético dipolar, momento eléctrico quadrupolar. Absorção multipolar e regras de selectividade. Largura natural de riscas. Difusão de luz no tratamento quântico. Difusão de Raman. Estados quânticos de radiação: $|n\rangle$, $|\varphi\rangle$ e estados coerentes.

5. Mecânica quântica relativista. Equação de Klein-Gordon. Partículas e antipartículas. Equação K.-G- de 1ª ordem. Equação de Dirac. Transformações de Lorentz e 4-spinors. Limite não relativista de equação de Dirac, equação de Pauli.

6. Métodos das funções de Green. Funções de Green para problemas clássicos. F.G. em mecânica quântica: equações de Schroedinger estacionária e temporal, equação de Klein-Gordon. F.G. dentro de formalismo de 2ª quantificação. Relação entre f.G. e as características físicas de sistema. Representação de interacção para f.G.

Literatura recomendada

1. G. Baym. Lectures on Quantum Mechanics. Benjamin, 1969.
2. W. Greiner. Quantum Mechanics. Special Chapters. Springer, 1989.
3. L. Landau & E. Lifshitz. Quantum Mechanics (Non-relativistic Theory). Pergamon, 1977.
4. H.J. Lipkin. Quantum Mechanics. New Approaches to Selected Topics. North Holland, 1973.
5. J. Sakurai. Advanced Quantum Mechanics. Addison-Wesley, 1967.
6. S. Flügge. Practical Quantum Mechanics, Vol. I, Springer, 1971.

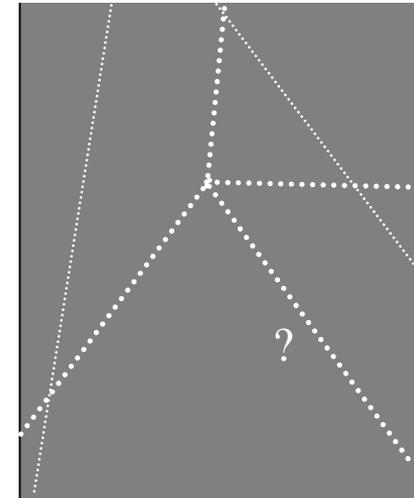
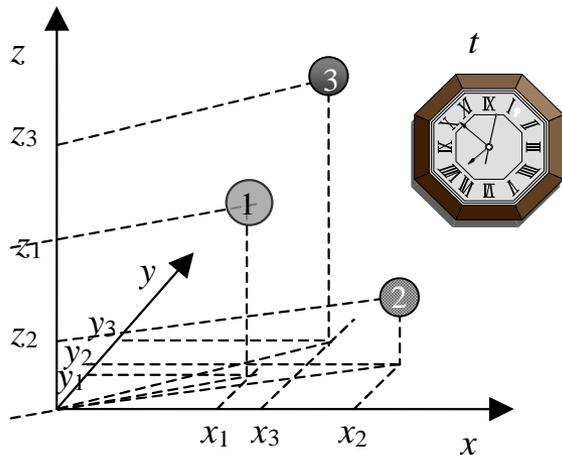
Literatura adicional

- S. Gasiorowicz. Quantum Physics. Wiley & Sons, 1974.
- K. Gottfried. Quantum Mechanics. Vol. I: Fundamental Problems. Addison-Wesley, 1989.

1. Sistemas de várias partículas.

Identidade das partículas quânticas

Diferença entre descrição clássica e quântica de dinâmicas dum sistema das partículas.



Laboratório clássico (bolas de bilhar, planetas, etc.): $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_n\}$ – coordenadas e impulsos (em função de tempo t).

Laboratório quântico (e^- , p , n , etc., *indistinguíveis*): a função de onda $\psi(1, 2, \dots, n) = \langle 1, 2, \dots, n | \psi \rangle$.

\mathbf{r}_1, s_1 (estacionária ou dependente de t)

Impossibilidade de:

- marcar as partículas que não têm os graus de liberdade adicionais
- localizar as partículas separadas
- observar as partículas sem perturbar seu estado
- evitar as flutuações quânticas...

"In classical mechanics... you can always tell the particles apart, in principle - just paint one of them red and the other one blue, or stamp identification numbers on them, or hire private detectives to follow them around. But in quantum mechanics the situation is fundamentally different: you can't paint an electron red, or pin a label on it, and a detective's observations will inevitably and unpredictably alter the state, raising doubts as to whether the two had perhaps switched places. The fact is, all electrons are *utterly identical*, in a way that no two classical objects can ever be. It is not merely that we don't know which electron is which; God doesn't know which is which, because there is *no such thing* as "this" electron or "that" electron..."

David Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*

Mas os nossos métodos de descrição são necessariamente relacionados com a nossa experiência clássica: usamos a *linguagem clássica* descrevendo os resultados das medidas.

Princípio de correspondência entre

grandezas clássicas

r, p, l, \dots



operadores quânticos

$\hat{r}, \hat{p}, \hat{l}, \dots$

Para ajustar o aparato matemático a realidade quântica que sai fora da experiência comum são precisos os *conceitos especiais*.

Impossibilidade de discernir entre duas partículas de *mesma espécie* (2 electrões, 2 fotões, 2 partículas α, \dots)

significa

que estado físico de sistema (= conjunto das *todas* observáveis) não deve mudar-se quando estas partículas trocam as suas posições *na nossa descrição*.

Operações e operadores de permutação

Interposição simples: $P_{ij} : i \leftrightarrow j$ corresponde ao operador

$$\hat{P}_{ij} \psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = \psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n)$$

trocar i^{a} e j^{a} variáveis da lista



amplitude de observar j^{a} partícula com (\mathbf{r}_i, s_i) e i^{a} partícula com (\mathbf{r}_j, s_j)

Permutações mais complexas: $\hat{P}_{123} \psi(1, 2, 3) = \psi(2, 3, 1)$

trocar 2^a com 1^a e logo 3^a com 2^a



podem ser representadas como produto das interposições:

$$P_{123} = P_{12} P_{13} \quad \left(= P_{13} P_{23} = \dots \right)$$

sendo possíveis várias representações

Os operadores \hat{P}_{ij} não comutam:

$$\hat{P}_{12} \hat{P}_{13} \psi(1, 2, 3) = \psi(2, 3, 1),$$

$$\hat{P}_{13} \hat{P}_{12} \psi(1, 2, 3) = \psi(3, 1, 2).$$

\neq



Grupo simétrico S_n

Operadores de permutação que actuam sobre estados quânticos de várias partículas fornecem uma das realizações particulares da construção geral algébrica: o *grupo simétrico* S_n , definido como grupo das todas permutações de n objectos.

Grupo S_n contém $n!$ elementos (incluindo I – o elemento idêntico): grupo *finito*.

Cada elemento $P \in S_n$ corresponde a certa substituição:

$$P : \begin{array}{c} (1, 2, \dots, n) \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ (p_1, p_2, \dots, p_n), \end{array} \quad p_i \neq p_j \text{ para } i \neq j.$$

Interposição:

$$P_{ij} : \begin{array}{c} (1, \dots, i, \dots, j, \dots, n) \\ \diagdown \quad \diagup \\ (1, \dots, j, \dots, i, \dots, n) \end{array}$$

Qualquer P pode apresentar-se como um produto das interposições:

$$P = \prod_{\langle ij \rangle}^{N_P} P_{ij} \quad \text{onde as escolhas de } \langle ij \rangle \text{ podem variar-se, mas } N_P \text{ é fixo}$$

Paridade de permutação:

$$\delta_P = (-1)^{N_P} = \pm 1$$

As operações importantes:

$$S = \sum_{P \in S_n} P \quad \text{Simetrização}$$

$$A = \sum_{P \in S_n} \delta_P P \quad \text{Alteração}$$

incluem todos os elementos do grupo.

Estrutura algébrica de grupo S_n , específica para n dado, define-se pela sua tabela de multiplicação:

$$PP' = P''$$

Segundo o princípio da identidade quântica **os operadores das observáveis** devem ser *simétricos* com respeito a qualquer permutação.

Exemplos.

Operador de energia cinética total

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^n \frac{\hat{p}_j^2}{2m}$$

Operador de impulso total

$$\hat{P} = \sum_{j=1}^n \hat{p}_j, \quad \text{onde } \hat{p}_j = -i\hbar \nabla_j$$

operador de impulso
de j^{a} partícula:

$$\hat{p}_j \psi(1, \dots, j, \dots, n)$$

Como é que operadores de permutação estão relacionados com os operadores das observáveis?

Acção de operador composto $\hat{P}\hat{A}$ (onde \hat{A} é o operador qualquer) sobre um estado:

$$\begin{aligned}
 & \hat{P}_{ij}\hat{A}(1,\dots,i,\dots,j,\dots,n)\psi(1,\dots,i,\dots,j,\dots,n) = \\
 & \underbrace{\hspace{10em}} \\
 & = \hat{A}(1,\dots,j,\dots,i,\dots,n)\psi(1,\dots,j,\dots,i,\dots,n) = \\
 & = \hat{A}(1,\dots,j,\dots,i,\dots,n)\underbrace{\hat{P}_{ij}\psi(1,\dots,i,\dots,j,\dots,n)}.
 \end{aligned}$$

Concluimos que

$$\hat{P}_{ij}\hat{A}(1,\dots,i,\dots,j,\dots,n) = \hat{A}(1,\dots,j,\dots,i,\dots,n)\hat{P}_{ij}$$

geralmente estes A 's não são idênticos

Mas para uma observável o operador \hat{A} é simétrico, então temos:

$$\hat{P}_{ij} \hat{A} = \hat{A} \hat{P}_{ij},$$

$$\hat{P}_{ij} \hat{A} \hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{A}. \quad \text{invariância às permutações}$$

Em particular, para Hamiltoniano \hat{H} :

$$\hat{H} \psi(1, \dots, n) = E \psi(1, \dots, n) \quad \text{um autoestado com energia } E$$

$$\hat{H} \hat{P} = \hat{P} \hat{H}$$

implica: $\hat{H} \hat{P} \psi = \hat{P} \hat{H} \psi = \hat{P} E \psi = E \hat{P} \psi$

quer dizer, o estado $\hat{P} \psi$ é também um autoestado de \hat{H} com a *mesma* energia E .

Em caso $\psi \neq \hat{P} \psi$ dizem que o valor E tem a *degenerescência de troca*.

Mas *não todos* valores de energia e estados possíveis realizam-se na prática.

2 partículas idênticas

Para sistema de duas partículas, Hamiltoniano comuta com a única permutação:

$$\hat{H}(1,2)\hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}\hat{H}(1,2)$$

Há autofunções comuns de $\hat{H}(1,2)$ e \hat{P}_{12} ? Suponhamos que sim:

$$\begin{aligned}\hat{H}(1,2)\psi(1,2) &= E\psi(1,2), \\ \hat{P}_{12}\psi(1,2) &= \lambda\psi(1,2).\end{aligned}$$

Por quanto $\hat{P}_{12}^2 = 1$, deve ser $\lambda = \pm 1$. As autofunções que correspondem a estes λ 's são

$$\begin{aligned}\psi_S(1,2) &= \psi(1,2) + \psi(2,1), \leftarrow \lambda = 1 \\ \psi_A(1,2) &= \psi(1,2) - \psi(2,1). \leftarrow \lambda = -1\end{aligned}$$

O facto experimental é que todas partículas no Universo pertencem só a *um* destes tipos de simetria (nunca aos dois duma vez).

$$\lambda = 1, \psi_S(1,2) \longrightarrow$$

Bosões: $\gamma, \pi, \alpha,$
spin inteiro
(obedecem estatísticas de
Bose-Einstein)

$$\lambda = -1, \psi_A(1,2) \longrightarrow$$

Fermiões: $e, p, n,$
spin semi-inteiro
(obedecem estatísticas de
Fermi-Dirac)

Como há que construir $\psi(1,\dots,n)$ com simetria correcta no caso de $n > 2$ para cada tipo das partículas?

Estados de N partículas idênticas (independentes)

B) Para N bósons a função deve ser *simétrica* com respeito a *todas* permutações:

$$\hat{P} \psi_S(1, \dots, n) = \psi_S(1, \dots, n)$$

o que está satisfeito com simetrização:

$$\psi_S(1, \dots, n) = \hat{S} \psi(1, \dots, n)$$

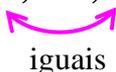
aplicada a uma $\psi(1, \dots, n)$ arbitrária.

F) Para N fermiões $\psi(1, \dots, n)$ deve ser *antissimétrica* com respeito a *todas* interposições:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ij} \psi_A(1, \dots, i, \dots, j, \dots, n) &= \psi_A(1, \dots, j, \dots, i, \dots, n) = \\ &= -\psi_A(1, \dots, i, \dots, j, \dots, n). \end{aligned}$$

Daqui surge:

$$\psi_A(1, \dots, i, \dots, i, \dots, n) \equiv 0$$


iguais

Princípio de exclusão de Pauli: *Dois fermiões não podem ocupar mesmo estado quântico (contando tanto variáveis espaciais como spin).*

Mas $\psi_S(1, \dots, n)$ admite qualquer número das partículas bosónicas no mesmo estado.

Os princípios **B** e **F** ficam válidos para partículas compostas:

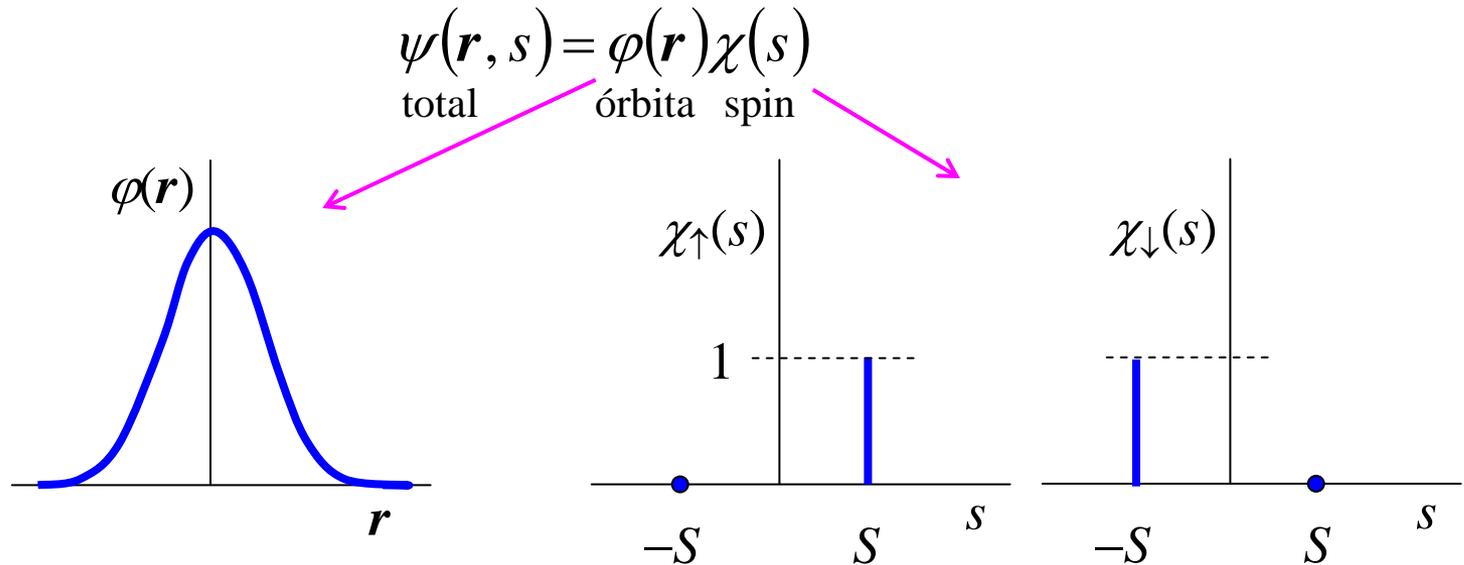
$$B + F \Rightarrow F, \quad (\text{átomo de } {}^3\text{He} = 2p + n + 2e^-)$$

$$F + F \Rightarrow B \quad (\text{átomo de } {}^4\text{He} = 2p + 2n + 2e^-)$$

Consideramos construção dos estados de várias partículas, que satisfazem a estes princípios, começando desde sistemas mais simples.

Estado dum fermião

No caso das variáveis espaciais independentes de spin (o que é mais habitual) a função de onda apresenta-se como produto:



Juntando valores de ψ para $s = \uparrow, \downarrow$, chegamos a representação de spinor (spinor de Pauli):

$$\psi(\mathbf{r}, s) = \begin{pmatrix} \varphi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \varphi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

Os operadores de spin no espaço dos spinors apresentam-se com as matrizes de Pauli:

$$\hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Estados de dois fermiões ($s = 1/2$)

Neste caso a função total também apresenta-se como produto: $\psi(1,2) = \varphi(1,2)\chi(1,2)$, mas para tê-la antissimétrica são possíveis duas combinações:

$$\psi(1,2) = \begin{cases} \varphi_S(1,2)\chi_A(1,2), & \text{singlet } (s = 0), \\ \varphi_A(1,2)\chi_S(1,2), & \text{triplet } (s = 1), \end{cases}$$

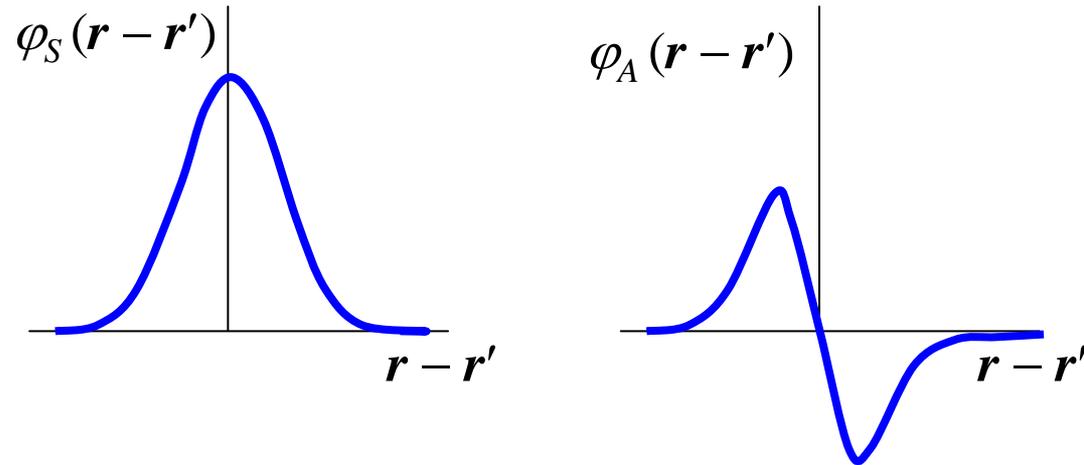
com a única função:

$$\chi_A(s_1, s_2) = \frac{\chi_\uparrow(s_1)\chi_\downarrow(s_2) - \chi_\downarrow(s_1)\chi_\uparrow(s_2)}{\sqrt{2}}$$

mas três diferentes:

$$\chi_S(s_1, s_2) = \begin{cases} \chi_\uparrow(s_1)\chi_\uparrow(s_2), & s_z = 1, \\ \frac{\chi_\uparrow(s_1)\chi_\downarrow(s_2) + \chi_\downarrow(s_1)\chi_\uparrow(s_2)}{\sqrt{2}}, & s_z = 0, \\ \chi_\downarrow(s_1)\chi_\downarrow(s_2), & s_z = -1. \end{cases}$$

As componentes orbitais:



Mas já para três fermiões a mesma composição está só possível na versão:

$$\psi(1,2,3) = \varphi_A(1,2,3)\chi_S(1,2,3), \quad (s = 3/2),$$

quando a tentativa para:

$$\psi(1,2,3) = \varphi_S(1,2,3)\chi_A(1,2,3)$$

fica *impossível*, porque (entre três valores de spin s_1 , s_2 , s_3 , necessariamente dois são coincidentes).

Verifica-se que as combinações correctas para $s < 3/2$ são de tipo:

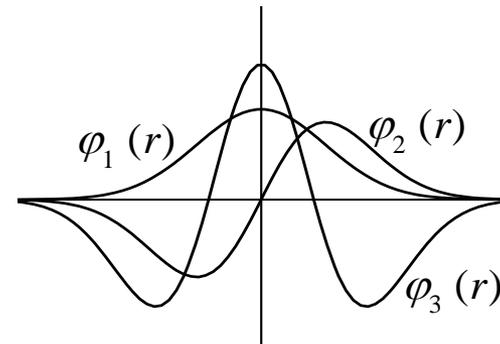
$$\varphi_S(1,2)\varphi(3)\chi_A(1,2)\chi(3) + \varphi_S(2,3)\varphi(1)\chi_A(2,3)\chi(1) + \varphi_S(3,1)\varphi(2)\chi_A(3,1)\chi(2)$$

Então qual será a receita geral para função de onda de número arbitrário dos fermiões?

Estado de N fermiões

Devem ocupar N estados *diferentes* de 1 partícula (de 1 p.):

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$$



Mas a escolha mais simples: $\psi(1, \dots, N) = \varphi_1(1), \varphi_2(2), \dots, \varphi_N(N)$

não têm antissimetria necessária para fermiões.

A combinação correcta:

$$\begin{aligned}\psi_A(1, \dots, N) &= A \varphi_1(1), \varphi_2(2), \dots, \varphi_N(N) = \\ &= \sum_P \delta_P P \psi(1, \dots, N) = \\ &= \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{determinante} \\ \text{de Slater} \end{array}\end{aligned}$$

Os determinantes de Slater garantam antissimetria para número arbitrário das partículas, mas na prática manipulação com eles resulta bastante difícil. O modo mais jeitoso e universal de tratamento dos sistemas de várias partículas está fornecido pelo método de 2ª quantificação.

Segunda quantificação

Método de 2ª quantificação é mais importante para tratamento de sistemas de várias partículas, como átomos (dezenas dos electrões), núcleos (dezenas dos nucleões), moléculas (dezenas ou centenas de átomos), sólidos ou líquidos ($\sim 10^{23}$ átomos), etc.

Também este método usam para descrição dos processos relativistas, onde numero das partículas não é fixo.

Inicialmente 2ª quantificação foi proposta pelo P.A.M. Dirac (1927) para bosões e logo estendida pelo E. Wigner e P. Jordan (1928) para fermiões.

Para o caso de estatísticas de Bose, cada dos estados de 1 p. pode ser ocupado por número ilimitado das partículas. A construção dos estados de várias partículas tem como ponto de partida a escolha dum sistema *completo* (em princípio, infinito) dos estados de 1 p.:

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots \quad \text{sujeitos a} \quad \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}$$

(os exemplos são os estados de oscilador linear, as ondas planas, etc.)

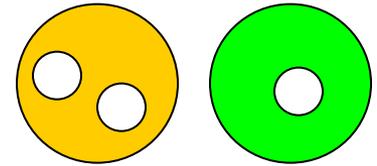
Logo um estado arbitrário de N partículas está definido pelos números de ocupação N_i de cada φ_i :

$$\Psi_{N_1, N_2, \dots, N_n}(1, 2, \dots, N) = \sqrt{\frac{N_1! \cdots N_n!}{N!}} \times \sum_{P'} P' [\underbrace{\varphi_1(1) \cdots \varphi_1(N_1)}_{\text{partículas 1}} \underbrace{\varphi_2(N_1 + 1) \cdots \varphi_2(N_1 + N_2)}_{\text{partículas 2}} \cdots \underbrace{\varphi_n(N)}_{\text{partículas } n}]$$

com $N_1 + \dots + N_n = N$ e sendo P' as permutações entre estados *diferentes*.

Tal estado ainda nota-se $|N_1, \dots, N_n\rangle$ e constitui um elemento do chamado espaço de números de ocupação (ou espaço de Fock).

Por exemplo, para 3 bosões distribuídos entre 2 estados φ_1 e φ_2 com números $N_1 = 2, N_2 = 1$, temos:



$$|2,1\rangle = \sqrt{\frac{2!!}{3!}} [\varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_2(3) + \varphi_1(1)\varphi_1(3)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_1(3)\varphi_2(1)]$$

Definimos acção dos operadores sobre estes estados, começando dos operadores de 1 p. (propriamente simetrizados):

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{\alpha} \hat{f}(\alpha)$$

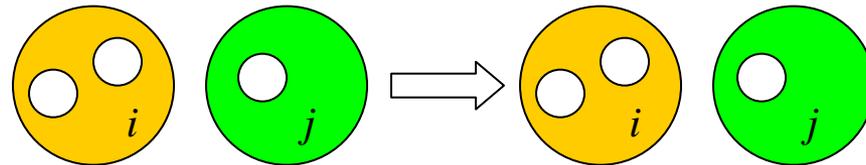
onde operador $\hat{f}(\alpha)$ actua sobre variáveis só de partícula nº α , tendo os elementos de matriz entre *todos* estados de 1 p. possíveis para esta partícula:

$$f_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \hat{f} \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

os números

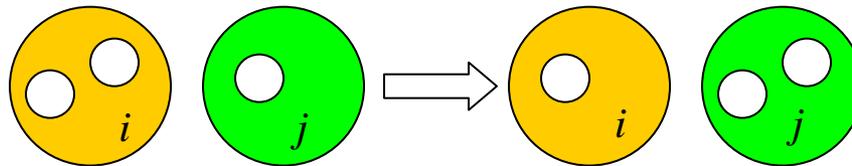
Logo os elementos de matriz de operador podem só corresponder as transições onde:

1) todos os números N_i ficam invariáveis,



ou

2) dois números N_i e N_j variam de modo que $N_i \rightarrow N_i + 1$, $N_j \rightarrow N_j - 1$.



O elemento de matriz de $\hat{F}^{(1)}$ no caso 1) é:

$$\langle N_1, \dots, N_n | \hat{F}^{(1)} | N_1, \dots, N_n \rangle = \sum_{k=1}^n N_k f_{kk} = \bar{F}$$

(o valor médio de $\hat{F}^{(1)}$ no estado $|N_1, \dots, N_n\rangle$)

e os elementos de matriz para o caso 2) são:

$$\langle N_1, \dots, N_i + 1, \dots, N_j - 1, \dots, N_n | \hat{F}^{(1)} | N_1, \dots, N_i, \dots, N_j, \dots, N_n \rangle = \sqrt{(N_i + 1)N_j} f_{ij}$$

Um exemplo para o último caso:

$$\langle 2,1 | \hat{F}^{(1)} | 1,2 \rangle = \sqrt{(1+1)2} f_{12} = 2f_{12}$$

$$\langle 2,1 | = \sqrt{\frac{2!}{3!}} [\varphi_1^*(1)\varphi_1^*(2)\varphi_2^*(3) + \varphi_1^*(1)\varphi_1^*(3)\varphi_2^*(2) + \varphi_1^*(2)\varphi_1^*(3)\varphi_2^*(1)]$$

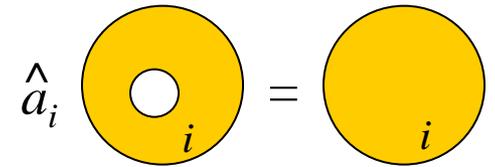
$\hat{F}^{(1)}$

$$6 \frac{2!}{3!} = 2$$

$$|1,2\rangle = \sqrt{\frac{1!2!}{3!}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_2(3) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)\varphi_2(3) + \varphi_1(3)\varphi_2(1)\varphi_2(2)]$$

A ideia principal do método da segunda quantização consiste em separar a dependência dos números de ocupação (através do factor $\sqrt{(N_i + 1)N_j}$) e a dependência das coordenadas (através do f_{ij}), de maneira a introduzir os operadores especiais. Assim, o operador

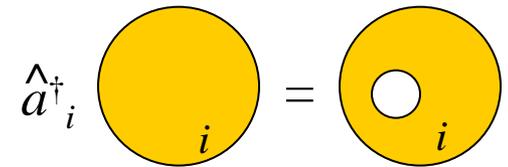
$$\hat{a}_i |N_1, \dots, N_i, \dots\rangle = \sqrt{N_i} |N_1, \dots, N_i - 1, \dots\rangle$$



“aniquila” uma partícula no estado i e chama-se o *operador de aniquilação*.

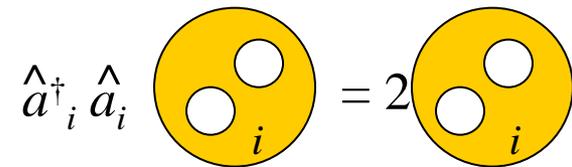
O seu conjugado é o *operador de criação no estado i*:

$$\hat{a}_i^\dagger |N_1, \dots, N_i, \dots\rangle = \sqrt{N_i + 1} |N_1, \dots, N_i + 1, \dots\rangle$$



Logo se construa o operador diagonal:

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i |N_1, \dots, N_i, \dots\rangle = N_i |N_1, \dots, N_i, \dots\rangle$$



que está a “contar” número das partículas no estado i , o chamado *operador de número de ocupação do estado i*:

$$\hat{N}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$$

Em seguida construímos também o *operador de número total*

$$\hat{N} = \sum_i \hat{N}_i$$

Agora obtemos a representação geral de 2ª quantificação para operador de 1 p.:

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{ij} f_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$$

Outro operador diagonal, aparte de \hat{N}_i , obteve-se como:

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger |N_1, \dots, N_i, \dots\rangle = (N_i + 1) |N_1, \dots, N_i, \dots\rangle$$

o que implica:

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i = 1$$

uma das *relações canônicas de comutação*:

$$\hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i = [\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}.$$

para operadores de Bose de 2ª quantificação.

A forma generica do operador de duas partículas:

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{\alpha, \beta} \hat{f}(\alpha, \beta)$$

com os elementos de matriz:

$$f_{ijkl} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \hat{f}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}') \varphi_l(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

fica expressa a custo dos operadores de 2ª quantificação como:

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{ijkl} f_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l$$

De mesma maneira podem escrever-se as representações de 2ª quantificação para operadores de 3, etc. partículas.

Hamiltoniano para N partículas com interação

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_{\alpha})^2 + U^{(1)}(\mathbf{r}_{\alpha}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} U^{(2)}(\mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{r}_{\beta}) + \dots$$

Usando a base dos estados próprios φ_i do operador de 1 p.:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{(1)}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

chegamos a sua representação de 2ª quantificação (a mais simples que a generica) :

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_i + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} U_{ijkl}^{(2)} \hat{a}_i^{\dagger} \hat{a}_j^{\dagger} \hat{a}_k \hat{a}_l + \dots$$

Operadores de campo

As combinações:

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}) \hat{a}_i, \quad \text{aniquila uma partícula (do qualquer estado) no ponto } \mathbf{r}$$

$$\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \hat{a}_i^\dagger, \quad \text{cria uma partícula no ponto } \mathbf{r}$$

chamam-se os *operadores de campo*, servindo de outra forma da 2ª quantificação. Eles satisfazem as relações canónicas de comutação:

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}') - \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

a condição de plenitude
das funções φ_i

As representações dos operadores de 1 p. e 2 p. nos termos dos operadores de campo:

$$\hat{F}^{(1)} = \int \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) f \hat{\Psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad F^{(2)} = \frac{1}{2} \int \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}') f^{(2)} \hat{\Psi}(\mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Nota-se a semelhança formal destes operadores aos seus valores médios na mecânica quântica comum, correspondente a troca $\psi(\mathbf{r}) \leftrightarrow \Psi(\mathbf{r})$.

Por exemplo, o Hamiltoniano das partículas com interação, converte-se em:

$$\hat{H} = \int \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) \cdot \nabla \hat{\Psi}(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} + \\ + \frac{1}{2} \int \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}') U^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}') \hat{\Psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots,$$

e o operador de número de partículas:

$$\hat{N} = \int \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

permitindo chamar $\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r})$ o *operador de densidade* das partículas.

2ª quantificação para fermiões

Aqui há uma importante diferença do caso de bósons onde todas as permutações

$$\hat{P}\Psi_{N_1, \dots, N_n}(1, \dots, N)$$

entram com o mesmo sinal (positivo +). No caso fermiônico o sinal deve mudar-se com cada interposição entre as partículas. Por isso é necessário fixar o sinal para uma configuração básica.

Escolhemos o sistema completo de estados de 1 p.: $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ (estados hidrogenóides, ondas planas, etc.).

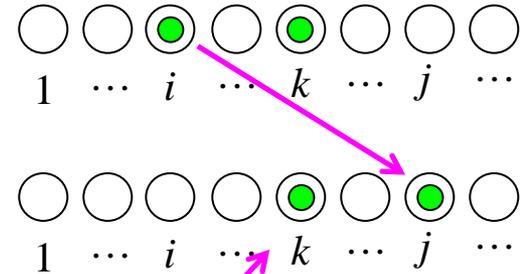
Cada estado de N partículas está definido por números dos estados *ocupados* de 1 p.:

$$\Psi_{j_1, j_2, \dots, j_N}(1, \dots, N) = \left| \begin{array}{c} \text{det. de} \\ \text{Slater} \end{array} \right| \quad \begin{array}{cccccccc} \bigcirc & \bigcirc \\ 1 & \cdots & j_1 & \cdots & j_2 & \cdots & j_N & \cdots \end{array}$$

Definimos o sinal positivo para $j_1 < j_2 < \dots < j_N$ (obviamente, $j_i \neq j_k$).

Em analogia com o caso de Bose, consideramos operadores de 1 p. Aqui os seus elementos não diagonais são:

$$F_{N_i=1, N_j=0}^{N_i=0, N_j=1} = (-1)^{\Sigma_{ij}} f_{ij}$$



com o factor:

$$\Sigma_{ij} = \sum_{k=i+1}^{j-1} N_k \quad (\text{para } i < j)$$

Daqui vê-se que os elementos de matriz para transição entre estados fermiônicos i e j dependem não só de números de ocupação destes estados mas também de ocupação do *resto dos estados*.

Exemplo:

as funções de onda para estados de 2 fermiões na base de 3 estados de 1 p.:

$$|1,1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & 0 \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{array}{l} N_1 = 1, \\ N_2 = 1, \\ N_3 = 0, \end{array}$$

$$|1,0,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & 0 & \varphi_1(2) \\ 0 & 1 & 0 \\ \varphi_3(1) & 0 & \varphi_3(2) \end{vmatrix} \begin{array}{l} N_1 = 1, \\ N_2 = 0, \\ N_3 = 1, \end{array}$$

$$|0,1,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & 0 \\ \varphi_3(1) & \varphi_3(2) & 0 \end{vmatrix} \begin{array}{l} N_1 = 0, \\ N_2 = 1, \\ N_3 = 1. \end{array}$$

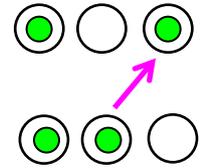
Construímos o elemento de matriz da transição entre estados $\langle 1,0,1|$ e $|1,1,0\rangle$:

$$\langle 1,0,1 | \hat{F}^{(1)} | 1,1,0 \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \varphi_1^*(1) & 0 & \varphi_1^*(2) \\ 0 & 1 & 0 \\ \varphi_3^*(1) & 0 & \varphi_3^*(2) \end{vmatrix} \hat{f} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & 0 \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{1}{2}$$

$$\times \int [\varphi_1^*(1)\varphi_3^*(2) - \varphi_3^*(1)\varphi_1^*(2)] \hat{f} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = f_{32}.$$

$$(\Sigma_{23} = 0)$$



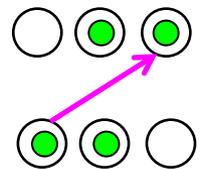
Comparamos com a transição entre estados $\langle 0,1,1 |$ e $| 1,1,0 \rangle$:

$$\langle 0,1,1 | \hat{F}^{(1)} | 1,1,0 \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \varphi_2^*(1) & \varphi_2^*(2) \\ 0 & \varphi_3^*(1) & \varphi_3^*(2) \end{vmatrix} f_{31} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & 0 \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{1}{2}$$

$$\times \int [\varphi_2^*(1)\varphi_3^*(2) - \varphi_3^*(1)\varphi_2^*(2)] \hat{f} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -f_{31}.$$

$$(\Sigma_{13} = 1)$$



Representação de 2ª quantificação para um operador fermiônico de 1 p. é análoga ao caso bosónico:

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{ij} f_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$$

com os elementos de matriz:

$$\begin{aligned} \langle j_1, \dots, \underbrace{0}_i, \dots, j_N | \hat{a}_i | j_1, \dots, \underbrace{1}_i, \dots, j_N \rangle &= (-1)^{\sum_{j < i} j_i}, \\ \langle j_1, \dots, \underbrace{1}_i, \dots, j_N | \hat{a}_i^\dagger | j_1, \dots, \underbrace{0}_i, \dots, j_N \rangle &= (-1)^{\sum_{j < i} j_N}. \end{aligned}$$

De mesma maneira constroem-se os operadores de números da ocupação:

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i | j_1, \dots, \underbrace{0}_i, \dots, j_N \rangle &= 0, \\ \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i | j_1, \dots, \underbrace{1}_i, \dots, j_N \rangle &= | j_1, \dots, 1, \dots, j_N \rangle, \end{aligned}$$

e as relações canónicas de anticomutação:

$$\hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger + \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i = \{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0.$$

Em particular, implica-se: $\hat{a}_i^2 = (\hat{a}_j^\dagger)^2 = 0,$

expressando o princípio de exclusão de Pauli.

Representação de 2ª quantificação para operadores fermiônicos de 2 p., etc., e os operadores de campo correspondentes constroem-se em plena analogia com o caso de Bose.

Operadores de 2ª quantificação fornecem a representação mais jeitosa de qualquer estado de N partículas:

Bosões

$$|N_1, \dots, N_n\rangle = \frac{(\hat{a}_n^\dagger)^{N_n} \dots (\hat{a}_1^\dagger)^{N_1}}{\sqrt{N_1! \dots N_n!}} |0\rangle$$

Fermiões

$$|j_1, \dots, j_N\rangle = \hat{a}_{j_N}^\dagger \dots \hat{a}_{j_1}^\dagger |0\rangle$$

Estado de *vazio físico*

comparem com o determinante de Slater

Acção dos operadores dinâmicos sobre estes estados está definida completamente pelas *relações canónicas de comutação (ou anticomutação)*.