FI-193 - Segunda quantização

1. $|\alpha\rangle \rightarrow$ base ortonormal de $\mathcal{H}$, espaço de Hilbert de uma partícula.

2. Definicão: $|\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N) \equiv |\alpha_1\rangle \otimes |\alpha_2\rangle \otimes \dots |\alpha_N\rangle \rightarrow$ base ortonormal em $\mathcal{H}_N$, espaço de Hilbert de N partículas (ainda não simetrizados ou anti-simetrizados).

3. Função de onda:
$$\begin{aligned} \psi_{\alpha_1,\alpha_2,\dots\alpha_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N \,|\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N) \\ &= \langle \mathbf{r}_1 \,|\alpha_1\rangle \langle \mathbf{r}_2 \,|\alpha_2\rangle \dots \langle \mathbf{r}_N \,|\alpha_N\rangle \\ &= \phi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1)\, \phi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N) \,. \end{aligned}$$

4. Overlap:
$$(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N \,|\alpha_1', \alpha_2', \dots \alpha_N') = \langle \alpha_1 \,|\alpha_1'\rangle \langle \alpha_2 \,|\alpha_2'\rangle \dots \langle \alpha_N \,|\alpha_N'\rangle \,.$$

5. Completeza:
$$\sum_{\alpha_1,\alpha_2,\dots\alpha_N} |\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N)\,(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N| = 1.$$

6. Espaços de Hilbert (anti-)simetrizados: Dada uma função de onda qualquer de $\mathcal{H}_N$, funções de ondas físicas pertencem sempre aos sub-espaços de $\mathcal{H}_N$ definidos pelas projeções
$$\begin{aligned} \mathcal{B}_N &= P_B \mathcal{H}_N P_B, \\ \mathcal{F}_N &= P_F \mathcal{H}_N P_F, \end{aligned}$$
onde
$$P_{B,F}\,|\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N) = \frac{1}{N!} \sum_P \zeta^P \,|\alpha_{P1}, \alpha_{P2}, \dots \alpha_{PN}) \,,$$
e onde $(P1, P2, \dots PN)$ é uma permutação P de $(1, 2, \dots, N)$, $\zeta = 1$ para bósons e $\zeta = -1$ para férmions e o P no expoente de ζ é a paridade da permutação P, ou seja, o número de transposições necessárias para levar $(1, 2, \dots, N)$ a $(P1, P2, \dots PN)$, sendo que uma transposição é uma permutação que envolve apenas a troca de dois números. Notar que $P_{B,F}^2 = P_{B,F}$ e $P_{B,F}$ é hermitiano, o que faz com que sejam projetores.

7. Base dos espaços simetrizados (não normalizada): As restrições definem uma base nos espaços $\mathcal{B}_N$ e $\mathcal{F}_N$
$$|\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\} \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \zeta^P \,|\alpha_{P1}, \alpha_{P2}, \dots \alpha_{PN}) = \sqrt{N!} P_{B,F}\,|\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N) \,.$$
Completeza:
$$\sum_{\alpha_1,\alpha_2,\dots\alpha_N} P_{B,F}\,|\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N)\,(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N|\, P_{B,F} = 1$$
$$\Rightarrow \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1,\alpha_2,\dots,\alpha_N} |\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\}\,\{\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N| = 1.$$
Overlap:
$$\{\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N \,|\alpha_1', \alpha_2', \dots \alpha_N'\} = \zeta^P \prod_\alpha (n_\alpha!) \,,$$
se $(\alpha_1', \alpha_2', \dots \alpha_N')$ for uma permutação de $(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N)$.

8. Base ortonormal dos espaços simetrizados: Uma base ortonormalizada em $\mathcal{B}_N$ e $\mathcal{F}_N$ pode então ser escrita

$$|\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{\prod_\alpha (n_\alpha!)}} |\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\} = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_\alpha (n_\alpha!)}} \sum_P \zeta^P |\alpha_{P1}, \alpha_{P2}, \dots \alpha_{PN}) .$$

Completeza:

$$\sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \frac{\prod_\alpha (n_\alpha!)}{N!} |\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\rangle \langle\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N| = 1.$$

9. Determinantes e permanentes: As funções de onda dos estados da base são

$$\begin{aligned}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots \mathbf{r}_N \; |\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N! \prod_\alpha (n_\alpha!)}} \sum_P \zeta^P \langle \mathbf{r}_1 | \alpha_{P1}\rangle \dots \langle \mathbf{r}_N | \alpha_{PN}\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N! \prod_\alpha (n_\alpha!)}} S_{B,F} \left[\langle \mathbf{r}_i | \alpha_{Pj}\rangle\right],\end{aligned}$$

onde

$$S_F [M_{ij}] = \sum_P \zeta^P M_{1,P1} M_{2,P2} \dots M_{N,PN} = \det (M_{ij})$$

é um determinante de Slater e

$$S_B [M_{ij}] = \sum_P M_{1,P1} M_{2,P2} \dots M_{N,PN} = \mathrm{per} (M_{ij})$$

é chamado de permanente da matriz.

10. Espaços de Fock: São a soma direta dos espaços (anti-)simetrizados sobre todos os números possíveis de partículas

$$\begin{aligned}\mathcal{B} &= \mathcal{B}_0 \oplus \mathcal{B}_1 \oplus \mathcal{B}_2 \dots \\ \mathcal{F} &= \mathcal{F}_0 \oplus \mathcal{F}_1 \oplus \mathcal{F}_2 \dots\end{aligned}$$

Os espaços com zero partículas $\mathcal{B}_0$ e $\mathcal{F}_0$ são gerados pelo estado de vácuo $|0\rangle$. Completeza:

$$|0\rangle \langle 0| + \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \frac{\prod_\alpha (n_\alpha!)}{N!} |\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\rangle \langle\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N| = 1.$$

11. Operadores de criação: Operadores de criação num estado α são denotados por $a_\alpha^\dagger$ e sua ação na base não normalizada é

$$a_\alpha^\dagger |\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\} = |\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\},$$

ou seja, acrescenta-se mais uma partícula no estado α e (anti-)simetriza-se o resultado. Claro que

$$a_\alpha^\dagger |0\rangle = |\alpha\rangle .$$

Sua atuação na base normalizada é

$$a_\alpha^\dagger |\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\rangle = \sqrt{n_\alpha + 1}\, |\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\rangle .$$

Note que, pelo princípio de exclusão de Pauli

$$a_\alpha^\dagger |\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_N\rangle = 0,$$

se α está presente no conjunto $\{\alpha_1, \dots \alpha_N\}$.

12. Todo estado da base e, portanto, todo estado do espaço de Fock pode ser escrito com o estado de vácuo e operadores de criação:

$$\begin{aligned} |\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_N\} &= a^\dagger_{\alpha_1} a^\dagger_{\alpha_2} \ldots a^\dagger_{\alpha_N} |0\rangle , \\ |\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_N\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\prod_\alpha (n_\alpha !)}} a^\dagger_{\alpha_1} a^\dagger_{\alpha_2} \ldots a^\dagger_{\alpha_N} |0\rangle . \end{aligned}$$

13. Álgebra de operadores de destruição:

$$\left[a^\dagger_\alpha, a^\dagger_\beta\right]_\zeta = 0,$$

onde

$$[A, B]_\zeta = AB - \zeta BA,$$

ou seja, é o comutador se $\zeta = 1$ e o anticomutador se $\zeta = -1$. Note que, no caso de férmions, obtém-se uma formulação matemática do princípio de exclusão

$$\left[a^\dagger_\alpha, a^\dagger_\alpha\right]_{-1} = 2a^\dagger_\alpha a^\dagger_\alpha = 0 \Rightarrow a^\dagger_\alpha a^\dagger_\alpha = 0.$$

14. Operadores de destruição: São os adjuntos dos operadores de criação $a_\alpha = \left(a^\dagger_\alpha\right)^\dagger$. Sua atuação na base é

$$a_\alpha |\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_N\rangle = \sqrt{n_\alpha} \left|\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \widehat{\alpha_k = \alpha}, \ldots \alpha_N\right\rangle$$

para bósons, onde o chapéu em cima de um estado indica que ele foi removido do estado de muitas partículas e

$$a_\alpha |\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_N\rangle = (-1)^{k-1} \left|\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \widehat{\alpha_k = \alpha}, \ldots \alpha_N\right\rangle$$

para férmions. No caso de férmions, se o estado α não está ocupado, a ação de a_α destrói o estado.

15. Álgebra dos operadores de destruição:

$$[a_\alpha, a_\beta]_\zeta = 0.$$

16. Álgebra mista de operadores de criação e destruição:

$$\left[a_\alpha, a^\dagger_\beta\right]_\zeta = \delta_{\alpha,\beta}.$$

17. Mudança de base: Seja uma segunda base ortonormal em $\mathcal{H}$, $|\widetilde{\alpha}\rangle$. Tem-se que

$$|\widetilde{\alpha}\rangle = \sum_\alpha \langle\alpha|\widetilde{\alpha}\rangle |\alpha\rangle .$$

Segue que

$$\begin{aligned} a^\dagger_{\widetilde{\alpha}} |\widetilde{\alpha}_1, \widetilde{\alpha}_2, \ldots \widetilde{\alpha}_N\} &= |\widetilde{\alpha}, \widetilde{\alpha}_1, \widetilde{\alpha}_2, \ldots \widetilde{\alpha}_N\} \\ &= \sum_\alpha \langle\alpha|\widetilde{\alpha}\rangle |\alpha, \widetilde{\alpha}_1, \widetilde{\alpha}_2, \ldots \widetilde{\alpha}_N\} \\ &= \sum_\alpha \langle\alpha|\widetilde{\alpha}\rangle a^\dagger_\alpha |\widetilde{\alpha}_1, \widetilde{\alpha}_2, \ldots \widetilde{\alpha}_N\} , \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} a^\dagger_{\widetilde{\alpha}} &= \sum_\alpha \langle\alpha|\widetilde{\alpha}\rangle a^\dagger_\alpha, \\ a_{\widetilde{\alpha}} &= \sum_\alpha \langle\widetilde{\alpha}|\alpha\rangle a_\alpha. \end{aligned}$$

18. Operadores de campo: São os operadores de criação e destruição na base $|\mathbf{r}\rangle$

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{r}} &\equiv \psi(\mathbf{r}), \\ a_{\mathbf{r}}^{\dagger} &\equiv \psi^{\dagger}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Nesse caso,

$$\begin{aligned} \left[\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')\right]_{\zeta} &= \left[\psi^{\dagger}(\mathbf{r}), \psi^{\dagger}(\mathbf{r}')\right]_{\zeta} = 0, \\ \left[\psi(\mathbf{r}), \psi^{\dagger}(\mathbf{r}')\right]_{\zeta} &= \delta^{(d)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Se $|\alpha\rangle$ for uma base ortonormal qualquer de $\mathcal{H}$,

$$\begin{aligned} \psi^{\dagger}(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \langle\alpha|\mathbf{r}\rangle\, a_{\alpha}^{\dagger} = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^{*}(\mathbf{r})\, a_{\alpha}^{\dagger}, \\ \psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \langle\mathbf{r}|\alpha\rangle\, a_{\alpha} = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r})\, a_{\alpha}. \end{aligned}$$

19. Operador número: O seguinte operador “conta” o número de partículas no estado α (a “ocupação” do estado α)

$$\hat{n}_{\alpha} = a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}.$$

O operador número total de partículas é

$$\hat{N} = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}.$$

Em termos de operadores de campo

$$\hat{N} = \int d^3 r \psi^{\dagger}(\mathbf{r})\, \psi(\mathbf{r}).$$

Segue que o operador densidade de partículas em $\mathbf{r}$ é

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \psi^{\dagger}(\mathbf{r})\, \psi(\mathbf{r}).$$

20. Operadores de um ou dois corpos: Operadores de um corpo são aqueles que são escritos como soma de operadores que atuam cada um apenas em $\mathcal{H}$, como a energia cinética ou a energia de um potencial externo $V(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \hat{K} &= \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}, \\ \hat{V}_{\mathrm{ext}} &= \sum_{i=1}^{N} V(\mathbf{r}_i). \end{aligned}$$

Operadores de dois corpos são escritos como uma soma de operadores que atuam cada um em $\mathcal{H}_2$, como a energia de interação coulombiana

$$\hat{U}_{\mathrm{coul}} = \sum_{i<j=1}^{N} U_{\mathrm{coul}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i\neq j=1}^{N} U_{\mathrm{coul}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

21. Operadores em forma segundo quantizada: Operadores de um corpo podem ser escritos de maneira simples em termos de operadores de criação e destruição se usarmos a base que diagonaliza o operador em $\mathcal{H}$. Nesse caso, se em $\mathcal{H}$

$$\hat{O}^{(1)} = \sum_{\alpha} O_{\alpha\alpha}^{(1)} |\alpha\rangle\langle\alpha|,$$

onde $O^{(1)}_{\alpha\alpha} = \langle\alpha|\,\hat{O}^{(1)}\,|\alpha\rangle$, então, em $\mathcal{B}$ e $\mathcal{F}$

$$\hat{O}^{(1)} = \sum_{\alpha} O^{(1)}_{\alpha\alpha} a^{\dagger}_{\alpha} a_{\alpha}.$$

Se quisermos usar uma base genérica, então

$$\hat{O}^{(1)} = \sum_{\alpha\beta} O^{(1)}_{\alpha\beta} a^{\dagger}_{\alpha} a_{\beta},$$

onde $O^{(1)}_{\alpha\beta} = \langle\alpha|\,\hat{O}^{(1)}\,|\beta\rangle$. Já para operadores de dois corpos, usando-se a base que o diagonaliza em $\mathcal{H}_2$, sua atuação nesse espaço é

$$\hat{O}^{(2)} = \sum_{\alpha\beta} (\alpha\beta|\,O^{(2)}\,|\alpha\beta)\,|\alpha\beta)\,(\alpha\beta|\,,$$

onde

$$(\alpha\beta|\,O^{(2)}\,|\alpha\beta) = \int d^3r d^3r' \left|\phi_{\alpha}(\mathbf{r})\right|^2 \left|\phi_{\beta}(\mathbf{r}')\right|^2 O^{(2)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

Segue que em $\mathcal{B}$ e $\mathcal{F}$

$$\hat{O}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha} (\alpha\beta|\,O^{(2)}\,|\alpha\beta)\, a^{\dagger}_{\alpha} a^{\dagger}_{\beta} a_{\beta} a_{\alpha}.$$

Para uma base genérica

$$\hat{O}^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (\alpha\beta|\,O^{(2)}\,|\gamma\delta)\, a^{\dagger}_{\alpha} a^{\dagger}_{\beta} a_{\delta} a_{\gamma},$$

onde

$$(\alpha\beta|\,O^{(2)}\,|\gamma\delta) = \int d^3r d^3r' \phi^{*}_{\alpha}(\mathbf{r})\,\phi^{*}_{\beta}(\mathbf{r}')\,\phi_{\gamma}(\mathbf{r})\,\phi_{\delta}(\mathbf{r}')\,O^{(2)}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,.$$

Note a ordem dos sub-índices no elemento de matriz em relação aos operadores de criação e destruição.

22. Exemplos: Energia cinética

$$\hat{K} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} a^{\dagger}_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}} = \int d^3r \psi^{\dagger}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\right) \psi(\mathbf{r})\,.$$

Potencial externo

$$\hat{V}_{\mathrm{ext}} = \int d^3r V(\mathbf{r})\,\psi^{\dagger}(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})\,.$$

Interação coulombiana

$$\hat{U}_{\mathrm{coul}} = \frac{1}{2}\int d^3r d^3r' U_{\mathrm{coul}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\psi^{\dagger}(\mathbf{r})\,\psi^{\dagger}(\mathbf{r}')\,\psi(\mathbf{r}')\,\psi(\mathbf{r})\,.$$