

Partículas idênticas e segunda quantificação

J.M.B. Lopes dos Santos

2 de Outubro de 2021

CFP e Departamento de Física, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto,
P-4169-007 Porto, Portugal

O formalismo de segunda quantificação é desenvolvido sem invocar o princípio de simetrização. Partindo do conceito de partículas idênticas, intui-se directamente a estrutura do respectivo espaço de estados, para o qual existe uma base determinada por números de ocupação de estado de uma base de partícula única. Invocando uma correspondência deste espaço com o espaço de estados de N osciladores, introduzem-se os operadores de segunda quantificação para bosões. Mostra-se também que a relação fundamental de comutação entre operadores de criação e destruição e o operador número também pode ser obtida a partir de relações de anti-comutação e obtém-se a descrição de segunda quantificação para fermiões. Nesta abordagem, o princípio de simetrização deduz-se do formalismo de segunda quantificação. Uma das suas vantagens é a de proporcionar um treino em técnicas de segunda quantificação durante o próprio desenvolvimento dos conceitos.

1 Espaço de estado de N partículas

O que é um sistema de N partículas? Ou melhor, supondo que conhecemos o espaço de estados de uma partícula e as respectivas observáveis, como construir o espaço de estados de N partículas?

Uma base importante é a de estados próprios de posição (suponhamos spin zero):

$$|\mathbf{r}\rangle, \quad \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3 \quad (1)$$

Nesta base, um ket é representado pela função de onda,

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle. \quad (2)$$

Uma observável \hat{A} é representada por um operador que actua sobre estas funções de onda. Seja $\{\phi_a(\mathbf{r}); a = a_1, a_2, \dots\}$ a respectiva base própria,

$$\hat{A}(\mathbf{r})\phi_a(\mathbf{r}) = a\phi_a(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Um sistema de N partículas deve consistir em N “cópias” de uma partícula. Um ket será determinado não por um, mas sim por N vectores de posição:

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle, \quad \mathbf{r}_i \in \mathbb{R}^3 \quad [\text{Base própria de } N \text{ partículas}]$$

A função de onda será função de N vectores ($3N$ coordenadas).

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle$$

Se uma medição de uma grandeza \hat{A} determina um ket ou função de onda no caso de uma só partícula (podemos sempre tomar \hat{A} como sendo um conjunto completo de observáveis que comutam), serão necessários N valores $a, a', a'', \dots, a^{(N)}$ para determinar um estado de N partículas. Nada mais natural do que supor que isso corresponde a ter N observáveis tais que,

$$\begin{aligned} \hat{A}(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= a\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ \hat{A}(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= a'\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &\vdots \\ \hat{A}(\mathbf{r}_N)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= a^{(N)}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \end{aligned}$$

o que corresponderá a uma função de onda:

$$\psi_{a, a', \dots, a^{(N)}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_{a'}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{a^{(N)}}(\mathbf{r}_N).$$

Qualquer função de onda poderá ser escrita na forma:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{\{a\}} \lambda(a, a', \dots, a^{(N)}) \phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_{a'}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{a^{(N)}}(\mathbf{r}_N).$$

Isto significa que o espaço de estados de N partículas é o produto tensorial dos espaços de cada partícula:

$$\mathcal{E}_N = \underbrace{\mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{E}_1}_{N \text{ termos}} = \otimes^N \mathcal{E}_1$$

os estados de base $|\phi_a, \phi_{a'}, \dots, \phi_{a^{(N)}}\rangle$ são produtos tensoriais,

$$|\phi_a, \phi_{a'}, \dots, \phi_{a^{(N)}}\rangle = |\phi_a\rangle \otimes |\phi_{a'}\rangle \otimes \dots \otimes |\phi_{a^{(N)}}\rangle.$$

No entanto, este formalismo não serve para partículas idênticas pois implica uma descrição que não está de acordo com as observáveis do sistema.

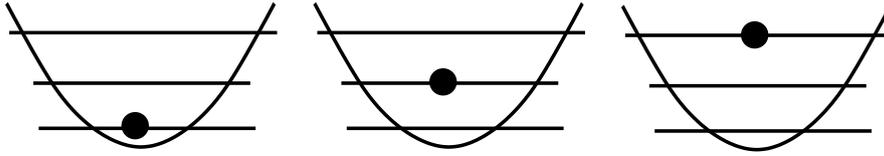


Figura 1: Três estados de uma partícula no potencial de oscilador harmônico: $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle$

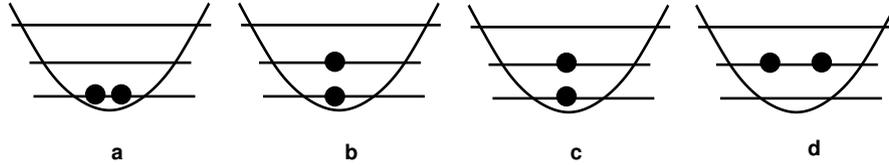


Figura 2: Quatro estados de duas partículas no potencial de oscilador harmônico: $|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle$?

1.1 Exemplo: duas partículas, dois estados

Para ilustrar a afirmação anterior tomemos um exemplo concreto: um potencial harmônico, 1 partícula, base de estados

$$\{|n\rangle; n = 0, 1, 2, \dots\} \quad (4)$$

$$\psi_n(x) = \langle x|n\rangle = \frac{1}{\pi^{1/4} (2^n n! x_0)^{1/2}} H_n(x/x_0) \exp(-x^2/2x_0^2) \quad (5)$$

$$x_0 = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2} \quad (6)$$

E se tivermos duas partículas no sistema? Suponhamos que nos limitamos aos dois primeiros estados do potencial

Na figura (2) temos 4 estados ou 3?

- Se for um átomo de He e um deutério teremos 4 estados. Claramente $|b\rangle \neq |c\rangle$. A distribuição de massa é diferente e facilmente imaginamos uma medida que nos diga qual dos estados temos.
- E se forem dois átomos de hélio ou dois piões, ou dois D_2 ? Não existe nenhuma observável física (tanto quando sabemos) que distinga os dois estados $|b\rangle$ e $|c\rangle$. Não há dois estados $|b\rangle$ e $|c\rangle$. Só há um! Isso é o que significa as partículas serem idênticas.

As funções de onda para partículas diferentes seriam

$$|a\rangle \rightarrow \psi_0(x_1)\psi_0(x_2) \quad (7)$$

$$|b\rangle \rightarrow \psi_0(x_1)\psi_1(x_2) \quad (8)$$

$$|c\rangle \rightarrow \psi_1(x_1)\psi_0(x_2) \quad (9)$$

$$|d\rangle \rightarrow \psi_1(x_1)\psi_1(x_2) \quad (10)$$

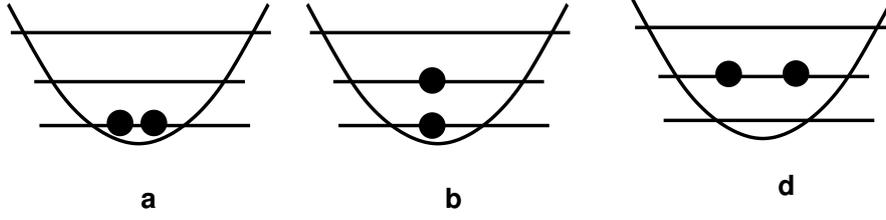


Figura 3: Duas partículas e dois estados de uma partícula=3 estados

Os estados $|b\rangle$ e $|c\rangle$ são ortogonais

$$\begin{aligned} \langle c|b\rangle &= \int dx_1 \int dx_2 \psi_1^*(x_1) \psi_0^*(x_2) \psi_0(x_1) \psi_1(x_2) \\ &= \int dx_1 \psi_1^*(x_1) \psi_0(x_1) \int dx_2 \psi_0^*(x_2) \psi_1(x_2) = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Mas para para partículas idênticas, $|b\rangle$ e $|c\rangle$ são o mesmo estado físico ue podemos especificar como

$$|b\rangle = |n_0 = 1; n_1 = 1\rangle \quad (12)$$

A *indicação de quais os estados de uma partícula estão ocupados* é suficiente para especificar o estado do sistema de N partículas idênticas.

$$|a\rangle \rightarrow |n_0 = 2; n_1 = 0; n_2 = 0, \dots\rangle \quad (13)$$

$$|b\rangle \rightarrow |n_0 = 1; n_1 = 1; n_2 = 0, \dots\rangle \quad (14)$$

$$|d\rangle \rightarrow |n_0 = 0; n_1 = 1; n_2 = 0, \dots\rangle \quad (15)$$

Para este potencial numerando as orbitais de uma partícula

$$\{\psi_0(x), \psi_1(x), \psi_2(x) \dots\} \quad (16)$$

podemos especificar qualquer estado da *base* de N partículas indicando quantas estão em cada estado.

$$\left\{ |n_0, n_1, n_2 \dots\rangle; \sum_i n_i = N \right\} \quad (17)$$

Note-se que ser oscilador harmônico é irrelevante. $\psi_n(x)$ podia ser o estado n de uma partícula num caixa

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_n x); \quad k_n = n \frac{\pi}{L}, n = 1, 2 \dots \quad (18)$$

A discussão era a mesma.

Seja a base de estados de uma partícula $\{\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \dots\}$; um ket do sistema de N partículas ficará determinado pelo número de partículas que ocupam cada estado desta

base. Por exemplo, se numa medição sobre duas partículas obtemos para a grandeza \hat{A} os valores a_1 e a_2 , correspondentes às funções ϕ_1 e ϕ_2 —valores próprios não degenerados, e 2 partículas—, o estado será

$$|1, 1, 0, \dots\rangle$$

Em geral, numa especificação completa do estado, o valor próprio a_i ocorrerá n_i vezes, e o ket correspondente será:

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle, \quad n_i \text{ inteiro.}$$

Podemos introduzir observáveis que correspondem ao número de partículas em cada estado da base de uma partícula:

$$\hat{n}_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$$

O espectro destas observáveis só pode ter valores inteiros. Vamos ver que é possível introduzir um conjunto de operadores definidos nesta base, em termos dos quais é possível construir qualquer operador definido neste espaço de estados—espaço de Fock.

2 Segunda quantificação para bosões

Quando estudámos a quantificação de um sistema linear de N osciladores, introduzimos para cada modo um conjunto de dois operadores, a_i, a_i^\dagger , tais que:

- i. $[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}$;
- ii. Existe um estado, $|0\rangle$, para o qual $a_i |0\rangle = 0$ para qualquer i ;
- iii. Uma base de estados do sistema tem a forma

$$|n_1, n_2, \dots, n_p, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} (a_1^\dagger)^{n_1} (a_2^\dagger)^{n_2} \dots |0\rangle, \quad n_i \text{ inteiro.}$$

e é a base própria dos operadores número, $\hat{n}_i := a_i^\dagger a_i$

$$\hat{n}_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle.$$

A construção da base própria dos operadores de número deriva exclusivamente das relações de comutação de **i.** e da propriedade **ii.** para o estado fundamental. De facto, da relação de comutação entre os operadores, deriva-se com facilidade

$$\begin{aligned} [\hat{n}_j, a_i] &= -\delta_{ij} a_i \\ [\hat{n}_j, a_i^\dagger] &= \delta_{ij} a_i^\dagger; \end{aligned}$$

estas relações determinam que os operadores a_i e a_i^\dagger , actuando em estados próprios \hat{n}_i , mudam o valor próprio de n_i para $n_i - 1$ e $n_i + 1$, respectivamente. Conjugando este resultado com **ii.**, obtemos imediatamente a forma da base de estados. A forma particular do Hamiltoniano só é relevante para saber se esta base de estados é a base própria do Hamiltoniano.

O espaço de estados de partículas idênticas, agora estendido para incluir qualquer número de partículas, é idêntico (isomórfico) ao de um número infinito de osciladores (um oscilador para cada estado da base de uma partícula), pois cada estado da base é também caracterizado pelo números de ocupação n_i associados a cada estado ϕ_i da base de estados de uma partícula. Introduzamos portanto um estado, o **vácuo**, definido como o estado sem partículas, $|0\rangle$. Para cada estado da base de estados de partícula única (BEPU), $\{\phi_i; i = 1, 2, \dots\}$ introduzimos um par de operadores de criação destruição a_i, a_i^\dagger com as mesmas relações de comutação que os operadores de criação e destruição de osciladores,

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}; \quad [a_i, a_j] = 0; \quad [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0,$$

e definimos os estados próprios dos operadores de número, $n_i = a_i^\dagger a_i$ pela equação:

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \prod_i \frac{(a_i^\dagger)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |0\rangle, \quad n_i \text{ inteiro.}$$

Embora, formalmente, o produto vá de $i = 1, \dots, \infty$, para um número finito de partículas, $N = \sum_i n_i$, e o número de factores é finito; só surgem termos com $n_i \neq 0$.

A questão fundamental, agora, é como exprimir os operadores de energia, quantidade de movimento, posição, etc., nesta linguagem. Até ao momento, o nosso argumento resumiu-se a estabelecer uma correspondência biunívoca entre os estados de partículas idênticas e os de um conjunto infinito de osciladores, permitindo a definição de operadores semelhantes, ou seja com os mesmos elementos de matriz entre estados correspondentes. No caso dos osciladores, os operadores de criação e destruição são expressos em termos de coordenadas de posição e momento. Aqui foram introduzidos abstractamente, usando as relações de comutação para garantir que são representados pelas mesmas matrizes na base própria de números de ocupação. A representação de observáveis em termos dos operadores de segunda quantificação será abordada na secção 4 na página 11. Antes, vamos introduzir os operadores de campo, que nos permitem reobter a representação própria de posição para o sistema de N partículas.

2.1 Mudança de base. Operadores de campo

A escolha da BEPU foi completamente arbitrária. Portanto, a cada base possível deve estar associado um conjunto de operadores de criação e destruição.

Consideremos estados com uma só partícula. Na linguagem do espaço de Fock, o ket com uma partícula no estado (função de onda $\phi_i(\mathbf{r})$) é:

$$|\phi_i\rangle := a_i^\dagger |0\rangle.$$

Noutra base:

$$\psi_m(\mathbf{r}) = \sum_i \langle \phi_i | \psi_m \rangle \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_i \Lambda_{im} \phi_i(\mathbf{r})$$

O ket do espaço de Fock que descreve uma partícula no estado ψ_m é exactamente a mesma sobreposição de kets $|\phi_i\rangle$:

$$\begin{aligned} |\psi_m\rangle &= \sum_i \langle \phi_i | \psi_m \rangle |\phi_i\rangle \\ &= \sum_i \langle \phi_i | \psi_m \rangle a_i^\dagger |0\rangle \\ &= c_m^\dagger |0\rangle \end{aligned}$$

Assim, os operadores de criação e destruição na nova base são:

$$c_m^\dagger = \sum_i \langle \phi_i | \psi_m \rangle a_i^\dagger \quad (19)$$

$$c_m = \sum_i \langle \phi_i | \psi_m \rangle^* a_i = \sum_i \langle \psi_m | \phi_i \rangle a_i \quad (20)$$

A consistência da nossa descrição exige que estes novos operadores tenham as *mesmas relações de comutação*, pois de outro modo não poderíamos construir os operadores número na nova base. Isso é garantido pelo facto de a transformação ser unitária:

$$\begin{aligned} [c_m, c_n^\dagger] &= \sum_{ij} \langle \psi_m | \phi_i \rangle \langle \phi_j | \psi_n \rangle [a_i, a_j^\dagger] \\ &= \sum_{ij} \langle \psi_m | \phi_i \rangle \langle \phi_j | \psi_n \rangle \delta_{ij} \\ &= \sum_i \langle \psi_m | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \psi_n \rangle = \delta_{mn} \end{aligned}$$

(as restantes relações, $[c_m, c_n] = [c_m^\dagger, c_n^\dagger] = 0$ são trivialmente verificadas).

Usando este conceito, podemos construir operadores que, actuando no vácuo, criam os estados de posição definida:

$$\begin{aligned} |\mathbf{r}\rangle &= \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle = \sum_i \phi_i(\mathbf{r})^* a_i^\dagger |0\rangle \\ &= \left(\sum_i \phi_i(\mathbf{r})^* a_i^\dagger \right) |0\rangle = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) |0\rangle \end{aligned}$$

Obtemos assim os operadores de campo:

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r})^* a_i^\dagger \quad (21)$$

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r}) a_i \quad (22)$$

Não é difícil ver que esta definição é independente da base, isto é,

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_m \psi_m(\mathbf{r})^* c_m^\dagger$$

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_m \psi_m(\mathbf{r}) c_m$$

e que as relações de comutação dos operadores de campo são:

$$\begin{aligned} [\hat{\psi}(\mathbf{r}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')] &= \sum_{m,n} \psi_m(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}')^* [c_m, c_n^\dagger] \\ &= \sum_{m,n} \psi_m(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}')^* \delta_{mn} = \sum_m \langle \mathbf{r} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \mathbf{r}' \rangle \\ &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (23)$$

Os operadores de criação e destruição em qualquer base podem ser escritos em termos de operadores de campo, usando a ortogonalidade dos estados de uma partícula e as eqs. (21) e (22):

$$a_i = \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) \quad (24)$$

$$a_i^\dagger = \int d^3r \phi_i(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \quad (25)$$

Estamos agora em condições de escrever as “funções de onda” para sistemas de N partículas idênticas.

3 Funções de onda simetrizadas.

Para uma partícula no estado $|\phi_i\rangle = a_i^\dagger |0\rangle$, a função de onda é

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | a_i^\dagger |0\rangle$$

Como $|\mathbf{r}\rangle = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) |0\rangle$, o respectivo bra é $\langle \mathbf{r} | = \langle 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r})$, o que implica

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}) &= \langle 0 | \hat{\psi}(\mathbf{r}) a_i^\dagger |0\rangle \\ &= \sum_j \phi_j(\mathbf{r}) \langle 0 | a_j a_i^\dagger |0\rangle \end{aligned}$$

Para calcular este valor médio movemos o operador a_j de modo a actuar no vácuo e usamos $a_j |0\rangle = 0$:

$$\begin{aligned}\langle 0| a_j a_i^\dagger |0\rangle &= \langle 0| [a_j, a_i^\dagger] + a_i^\dagger a_j |0\rangle \\ &= \langle 0| \delta_{ij} |0\rangle = \delta_{ij}\end{aligned}$$

o que dá o resultado que já esperávamos:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \phi_j(\mathbf{r}) \langle 0| a_j a_i^\dagger |0\rangle = \sum_j \phi_j(\mathbf{r}) \delta_{ij}$$

Este exercício mostra como podemos calcular a função de onda de duas partículas; por definição, $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a amplitude de probabilidade de encontrar uma partícula em \mathbf{r} e outra em \mathbf{r}' . O estado correspondente é $|\mathbf{r}, \mathbf{r}'\rangle = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')|0\rangle$; a ordem é indiferente pois os operadores comutam. Então

$$\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := \langle 0| \hat{\psi}(\mathbf{r}')\hat{\psi}(\mathbf{r}) |\varphi\rangle$$

Para um estado com uma partícula $\phi_i(\mathbf{r})$ e outra em $\phi_j(\mathbf{r})$, vem

$$\begin{aligned}\varphi_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle 0| \hat{\psi}(\mathbf{r}')\hat{\psi}(\mathbf{r}) a_i^\dagger a_j^\dagger |0\rangle \\ &= \sum_{kl} \phi_k(\mathbf{r}')\phi_l(\mathbf{r}) \langle 0| a_k a_l a_i^\dagger a_j^\dagger |0\rangle\end{aligned}$$

Para calcular este valor médio no vácuo, seguimos o procedimento anterior de deslocar os operadores de destruição para a direita e de criação para a esquerda,

$$\begin{aligned}\langle 0| a_k a_l a_i^\dagger a_j^\dagger |0\rangle &= \langle 0| a_k (\delta_{li} + a_i^\dagger a_l) a_j^\dagger |0\rangle \\ &= \delta_{li}\delta_{kj} + \delta_{lj} \langle 0| a_k a_i^\dagger |0\rangle = \delta_{li}\delta_{kj} + \delta_{lj}\delta_{ki},\end{aligned}$$

ou seja,

$$\varphi_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}') + \phi_i(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}). \quad (26)$$

Chegamos assim a uma importante conclusão: para partículas idênticas, com espaço de estado idênticos aos de um conjunto de osciladores—vamos ver que esta não é a única possibilidade—a função de onda de duas partículas que ocupam os estados ϕ_i e ϕ_j é a combinação linear simétrica dos dois produtos, $\phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}')$ e $\phi_i(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})$.

Importa aqui fazer uma observação sobre a normalização. Com efeito,

$$\int d^3r d^3r' |\phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}') + \phi_i(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})|^2 = 2 \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \int d^3r' \phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}') = 2,$$

o que parece implicar que a função não está normalizada e devia ser multiplicada por $1/\sqrt{2}$. É um ponto de vista frequente. Contudo, a condição de normalização é que a soma

de probabilidades sobre todas as possibilidades vale 1. Acontece que $|\mathbf{r}, \mathbf{r}'\rangle$ e $|\mathbf{r}', \mathbf{r}\rangle$ são o mesmo ket; logo, o integral sobre \mathbf{r} e \mathbf{r}' , é *duas* vezes a soma sobre todas as possibilidades:

$$\int d^3r d^3r' |\mathbf{r}, \mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}, \mathbf{r}'| = 2$$

Para evitar a duplicação devemos escrever então:

$$\frac{1}{2} \int d^3r d^3r' |\mathbf{r}, \mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}, \mathbf{r}'| = 1$$

o que implica para um estado normalizado:

$$\frac{1}{2} \int d^3r d^3r' |\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 = 1$$

Nesta perspectiva a função de onda da eq.(26) está de facto normalizada e o seu módulo ao quadrado é a densidade de probabilidade de encontrar uma partícula em \mathbf{r} e outra em \mathbf{r}' .

A generalização para N partículas não é difícil; a única dificuldade reside na possibilidade de um estado ter uma ocupação superior à unidade. Por exemplo, se no caso anterior o estado normalizado é

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(a_i^\dagger \right)^2 |0\rangle,$$

a função de onda será, na nossa convenção:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}, \mathbf{r}' | \psi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{kl} \phi_k(\mathbf{r}) \phi_l(\mathbf{r}') \langle 0 | a_k a_l a_i^\dagger a_i^\dagger | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{kl} \phi_k(\mathbf{r}) \phi_l(\mathbf{r}') (\delta_{li} \delta_{ki} + \delta_{li} \delta_{ki}) = \sqrt{2} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \end{aligned}$$

e de novo, a norma é

$$\frac{1}{2} \int d^3r d^3r' |\sqrt{2} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}')|^2 = 1.$$

Este argumento pode ser generalizado para N partículas; no entanto, não o faremos. É muito fácil escrever um estado arbitrário da base usando os operadores de criação,

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \prod_i \frac{\left(a_i^\dagger \right)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |0\rangle \quad (27)$$

e esta representação é invariavelmente mais útil do que a representação baseada na função de onda, a partir do momento em que saibamos exprimir todos os operadores nesta linguagem: é o que vamos considerar a seguir.

4 Operadores

4.1 Operadores de uma partícula

Vamos agora ver que qualquer operador que possamos construir no espaço de estados considerado se pode exprimir em termos dos operadores de criação e destruição de partículas.

Começemos por considerar operadores definidos no espaço de estados com uma só partícula. Exemplos comuns são: o operador de momento, energia cinética, momento cinético, etc. ; já uma interacção entre duas partículas, por exemplo, não existe como uma observável no espaço de estados de uma só partícula.

Seja $\{|\phi_i\rangle := a_i^\dagger |0\rangle; i = 1, 2, \dots\}$ uma base de estado com uma só partícula. Um operador definido no espaço gerado por esta base é determinado pelo seus elementos de matriz

$$\hat{A}^{(1)} \rightarrow A_{ij} = \langle\phi_j|\hat{A}^{(1)}\phi_i\rangle.$$

Na base de própria de posição é em geral sempre um operador local, isto é, uma função de \mathbf{r} e das derivadas em ordem a \mathbf{r} , que designaremos por $\hat{A}(\mathbf{r})$. Exemplos:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{p}} &\rightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla \\ \hat{H}_c &\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \\ \hat{V} &\rightarrow V(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Este operador pode ser escrito em termos de projectores:

$$\hat{A}^{(1)} = \sum_{ij} |\phi_i\rangle A_{ij} \langle\phi_j|$$

O operador $|\phi_i\rangle A_{ij} \langle\phi_j|$ representa-se de modo muito simples em termos dos operadores de criação e destruição. Com efeito, no espaço de estados de uma partícula o operador $|\phi_i\rangle \langle\phi_j|$ *transfere* uma partícula do estado $|\phi_j\rangle$ para $|\phi_i\rangle$; ou seja

$$|\phi_i\rangle \langle\phi_j| = a_i^\dagger a_j \quad (N = 1).$$

De facto, como $|\phi_i\rangle = a_i^\dagger |0\rangle$ e $\langle\phi_i| = \langle 0| a_i$,

$$|\phi_i\rangle \langle\phi_j| \psi = a_i^\dagger |0\rangle \langle 0| a_j \psi$$

Ora, se $|\psi\rangle$ tem um número total de partículas igual a 1, $a_j |\psi\rangle$ é proporcional ao vácuo $|0\rangle$. Isso significa que podemos substituir $|0\rangle \langle 0|$ por uma soma a todos os estados da

base do espaço de Fock, pois todos os outros elementos de matriz são nulos. Da relação de fecho, $\sum_{\psi_i} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \mathbf{1}$, resulta

$$|\phi_i\rangle \langle \phi_j| \psi\rangle = a_i^\dagger a_j |\psi\rangle \quad (\text{se } \hat{N} |\psi\rangle = 1 |\psi\rangle).$$

Vemos, pois, que um operador que esteja definido no espaço de estado de uma partícula com matriz A_{ij} , é dado por:

$$\hat{A} = \sum_{ij} A_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (28)$$

Note-se que retiramos o sobrescrito (1). Este operador está definido não apenas no espaço com uma partícula mas também em todo o espaço de Fock com qualquer valor de \hat{N} . Um operador de uma partícula define naturalmente um operador no espaço de partículas idênticas—espaço de Fock—através da equação (28). Estes operadores são conhecidos como operadores de partícula única, pois ao actuar sobre qualquer estado de base alteram apenas o estado de 1 partícula.

Suponhamos que os elementos de matriz A_{ij} são os do momento, energia cinética, ou momento cinético? O que é \hat{A} para o sistema de partículas?

Usando a base de estados de uma partícula em que $\hat{A}^{(1)}$ é diagonal,

$$\hat{A}^{(1)}(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}) = a \varphi_a(\mathbf{r})$$

vem

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \sum_{a,a'} \langle \varphi_a | \hat{A}^{(1)}(\mathbf{r}) | \varphi_{a'} \rangle c_a^\dagger c_{a'} \\ &= \sum_a a c_a^\dagger c_a = \sum_a a \hat{n}_a \end{aligned}$$

em que \hat{n}_a é o operador número de ocupação do estado $\varphi_a(\mathbf{r})$. Isto significa que \hat{A} , definido no espaço de Fock, é a soma a todos os estados próprios de $\hat{A}^{(1)}$ do valor próprio correspondente multiplicado pelo respectivo número de ocupação; se $\hat{A}^{(1)}$ é o momento, energia, ou momento cinético, \hat{A} é o momento total, a energia total ou o momento cinético total.

No início destas notas levantámos a hipótese de, dado um operador de uma partícula, $A^{(1)}(\mathbf{r})$, podermos definir, para N partículas, N operadores, $A^{(1)}(\mathbf{r}_1), A^{(1)}(\mathbf{r}_2), \dots$, todos eles operadores de partícula única, já que qualquer deles apenas altera o estado de uma partícula; só actua num dos N factores do produto tensorial que gera \mathcal{E}_N . Vemos agora que um operador do espaço de estados de uma partícula, $A^{(1)}(\mathbf{r})$, define um *único* operador no espaço de Fock, com os mesmos elementos de matriz de $A^{(1)}(\mathbf{r})$ quando projectado no sub-espaço de $\hat{N} = 1$; esse operador é a soma $\sum_i \hat{A}(\mathbf{r}_i)$. No espaço de estados que construímos, *não é possível representar o operador* $A^{(1)}(\mathbf{r}_i)$, apenas $\sum_i \hat{A}(\mathbf{r}_i)$.

Existe uma outra representação muito útil destes operadores em termos dos operadores de campo:

$$\begin{aligned}
\hat{A} &= \sum_{ij} A_{ij} a_i^\dagger a_j = \sum_{ij} \langle \phi_i | \hat{A}(\mathbf{r}) | \phi_j \rangle a_i^\dagger a_j \\
&= \sum_{ij} \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{A}(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) a_i^\dagger a_j \\
&= \int d^3r \left(\sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) a_i \right) \hat{A}(\mathbf{r}) \left(\sum_j \phi_j(\mathbf{r}) a_j \right) \\
&= \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{A}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}). \tag{29}
\end{aligned}$$

Na última linha usámos a definição de operadores de campo da eqs.(21) e (22). A expressão final do *operador* no espaço de Fock é semelhante à de um valor médio em primeira quantificação: apenas substituímos as funções de onda por operadores de campo.

5 Interacções a dois corpos

Tomemos o exemplo de uma interacção representada por um potencial de dois corpos $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$; qual é a sua representação em termos de operadores de segunda quantificação?

Como operador no espaço de Fock, uma interacção a dois corpos tem as seguintes propriedades:

- i) É um operador nulo nos subespaços com $N < 2$; não existe no espaço de estados de uma partícula, em particular, pois são necessárias duas partículas para haver interacção.
- ii) É totalmente caracterizado pelos seus elementos de matriz no espaço de duas partículas, $N = 2$.

Se a propriedade **ii)** não se verificasse não seria possível, por exemplo, definir a interacção por uma função apenas das coordenadas de duas partículas, $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$.

Estas duas características são suficientes para estabelecer a forma de uma interacção a dois corpos como:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{kl}^{ij} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \tag{30}$$

O facto de cada termo do somatório da eq.(30) ter dois operadores de destruição à direita implica que este operador aniquila qualquer estado que tenha uma só partícula: o segundo operador actua no vácuo. A propriedade **i)** é, pois, verificada por esta forma. A seguir

mostramos que uma escolha apropriada dos elementos de matriz V_{kl}^{ij} permite representar qualquer operador do espaço de duas partículas.

Começemos por notar que, como o operador $a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k$ é simétrico nas trocas $i \leftrightarrow j$ e $k \leftrightarrow l$, só a parte simétrica da matriz V_{kl}^{ij} , $\tilde{V}_{kl}^{ij} = (V_{kl}^{ij} + V_{kl}^{ji} + V_{lk}^{ij} + V_{lk}^{ji})/4$ contribui para a soma da eq.(30).

Seja $|k, l\rangle := a_k^\dagger a_l^\dagger |0\rangle$. Estes estados constituem uma base no sector $N = 2$; não está normalizada— a norma deste estado é $\sqrt{2}$ para $k = l$ —mas isso não vai ser relevante. Por outro lado, como os operadores comutam, $|k, l\rangle$ e $|l, k\rangle$ são o mesmo estado. Calculemos os elementos de matriz do segundo membro da eq.(30 na página precedente) nesta base:

$$\frac{1}{2} \sum_{mnpq} V_{pq}^{mn} \langle i, j | a_m^\dagger a_n^\dagger a_q a_p | k, l \rangle = \sum_{mnpq} V_{pq}^{mn} \langle 0 | a_j a_i a_m^\dagger a_n^\dagger a_q a_p a_k^\dagger a_l^\dagger | 0 \rangle$$

Para calcular este elemento de matriz usamos a técnica de deslocar os operadores de destruição para a direita, adicionando por cada troca um termo com o respectivo comutador:

$$\begin{aligned} \langle 0 | a_j a_i a_m^\dagger a_n^\dagger a_q a_p a_k^\dagger a_l^\dagger | 0 \rangle &= \langle 0 | a_j a_i a_m^\dagger a_n^\dagger a_q (\delta_{pk} + a_k^\dagger a_p) a_l^\dagger | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | a_j a_i a_m^\dagger a_n^\dagger (\delta_{ql} \delta_{pk} + a_q a_k^\dagger \delta_{pl}) | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | a_j a_i a_m^\dagger a_n^\dagger (\delta_{ql} \delta_{pk} + \delta_{qk} \delta_{pl}) | 0 \rangle \\ &= (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \delta_{jm}) (\delta_{ql} \delta_{pk} + \delta_{qk} \delta_{pl}) \end{aligned}$$

Usando este resultado, vem

$$\frac{1}{2} \sum_{mnpq} V_{pq}^{mn} \langle i, j | a_m^\dagger a_n^\dagger a_q a_p | k, l \rangle = \frac{1}{2} (V_{kl}^{ij} + V_{kl}^{ji} + V_{lk}^{ij} + V_{lk}^{ji}) = 2\tilde{V}_{kl}^{ij} \quad (31)$$

Um operador \hat{V} fica completamente definido pelos seus elementos de matriz $\langle i, j | \hat{V} | k, l \rangle$, que, note-se, são também simétricos nas trocas $i \leftrightarrow j$ e $k \leftrightarrow l$; se escolhermos os elementos de matriz V_{ij}^{kl} de modo a respectiva parte simétrica \tilde{V}_{kl}^{ij} satisfazer

$$\langle i, j | \hat{V} | k, l \rangle = \tilde{V}_{kl}^{ij},$$

este operador tem a representação dada pela eq.(30), pois esta tem exactamente os mesmos elementos de matriz que \hat{V} .

No caso de uma interacção local, podemos calcular os elementos de matriz do primeiro membro, usando a representação própria de posição:

$$\langle i, j | \hat{V} | k, l \rangle = \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \psi_{ij}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{kl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

Atrás, determinámos as funções de onda de duas partículas,

$$\psi_{kl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \phi_k(\mathbf{r}) \phi_l(\mathbf{r}') + \phi_k(\mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}),$$

o que dá

$$\frac{1}{2} \left(V_{kl}^{ij} + V_{lk}^{ij} + V_{kl}^{ji} + V_{lk}^{ji} \right) = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' [\phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}') + \phi_i(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})]^* v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \times [\phi_k(\mathbf{r})\phi_l(\mathbf{r}') + \phi_k(\mathbf{r}')\phi_l(\mathbf{r})].$$

O segundo membro da equação dá-nos quatro termos, como o primeiro membro, e permite-nos definir,

$$V_{kl}^{ij} = \int d^3r d^3r' \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_j(\mathbf{r}')^* v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}). \quad (32)$$

Tal como fizemos no caso de operadores a uma partícula, podemos exprimir o operador \hat{V} em termos dos operadores de campo usando os resultados das eqs.(30) e (32):

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{kl}^{ij} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \\ = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \sum_{ijkl} \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_j(\mathbf{r}')^* v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}) a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \\ = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}) \quad (33)$$

Em resumo, no espaço de Fock, com qualquer número de \hat{N} de partículas, dada uma BEPU, $\{\phi_i; i = 1, 2, \dots\}$ temos os seguintes resultados:

- Um operador a uma partícula (momento, energia cinética, etc.) tem a forma:

$$\hat{A} = \sum_{ij} A_{ij} a_i^\dagger a_j \\ = \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{A}(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}). \quad (34)$$

em que $\hat{A}(\mathbf{r})$ é o operador na representação de Schrödinger para uma partícula e

$$A_{ij} = \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle = \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{A}(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \quad (35)$$

- Um operador a duas partículas, por exemplo, uma interacção local de dois corpos, tem a forma,

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{kl}^{ij} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \\ = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}), \quad (36)$$

em que $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ é o operador na representação de Schrödinger para duas partículas e

$$V_{kl}^{ij} = \int d^3r d^3r' \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_j(\mathbf{r}')^* v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}). \quad (37)$$

6 Fermiões

6.0.1 Relações de anticomutação

O formalismo apresentado nas secções anteriores não pode ser aplicado a partículas de spin semi-inteiro, como os electrões. Estas partículas, designadas por fermiões, satisfazem o princípio de exclusão de Pauli: não existem estados em que dois electrões ocupem o mesmo estado de partícula única. Por outras palavras, o espectro dos operadores número de ocupação está limitado aos valores $\{0, 1\}$; para bosões—partículas descritas pelo formalismo apresentado, com espaço de estados isomórfico ao de um conjunto de osciladores infinito—os valores próprios de \hat{n}_i são todos os inteiros não negativos, $\{0, 1, 2, \dots\}$.

Felizmente, é possível salvar uma boa parte do formalismo de bosões. As relações de comutação com o operador número,

$$[\hat{n}_j, a_i] = -\delta_{ij}a_i \quad (38)$$

$$[\hat{n}_j, a_i^\dagger] = \delta_{ij}a_i^\dagger, \quad (39)$$

são essenciais para estabelecer a_i e a_i^\dagger como operadores em escada do operador \hat{n}_i , e garantir que o seu espectro só tem valores inteiros. Embora as relações de comutação de operadores bosónicos,

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [a_i, a_j] = 0, \quad [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0, \quad (40)$$

sejam condições *suficientes* para garantir (38) e (39). não são condições *necessárias*. Dirac[??] notou que as relações de *anticomutação*

$$[a_i, a_j^\dagger]_+ = \delta_{ij}, \quad [a_i, a_j]_+ = 0, \quad [a_i^\dagger, a_j^\dagger]_+ = 0, \quad (41)$$

em que $[\hat{A}, \hat{B}]_+ := \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$, dão exactamente os mesmos comutadores, $[\hat{n}_j, a_i] = -\delta_{ij}a_i$ e $[\hat{n}_j, a_i^\dagger] = \delta_{ij}a_i^\dagger$, que para operadores bosónicos:

$$\begin{aligned} [\hat{n}_j, a_i] &= a_j^\dagger a_j a_i - a_i a_j^\dagger a_j = a_j^\dagger ([a_j, a_i]_+ - a_i a_j) - a_i a_j^\dagger a_j \\ &= -a_j^\dagger a_i a_j - a_i a_j^\dagger a_j = -\left([a_j^\dagger, a_i]_+ a_j - a_i a_j^\dagger a_j \right) - a_i a_j^\dagger a_j \\ &= -\delta_{ij} a_j. \end{aligned}$$

A equação (39) demonstra-se exactamente do mesmo modo: movem-se os operadores de um dos termos do comutador para o reduzir à ordem do outro; por cada troca introduz-se um sinal menos e soma-se um termo com o anti-comutador dos operadores permutados.

A relações de anti-comutação de fermiões, eq.(41), implicam

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = a_i a_i = 0;$$

adicionar uma partícula a um estado já ocupado—aplicando duas vezes o operador de criação—resulta no anulamento do ket. Partindo do vácuo só geramos estados em os números de ocupação, \hat{n}_i valem 0 ou 1: reobtemos o princípio de exclusão de Pauli.

6.1 O spin

Os conceitos de mudança de base e de operadores de campo das secção 2.1 na página 6 só envolveram estados de uma partícula; os argumentos aplicam-se sem qualquer alteração a fermiões. Contudo, na introdução do operador de campo temos que levar em conta spin. Para partículas de spin 1/2, a base própria de posição—ver eq.(1)—é substituída pela base própria de posição e de uma componente de spin, s_z :

$$|\mathbf{r}\sigma\rangle \quad \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3; \sigma = \uparrow, \downarrow.$$

Nesta base a função de onda de um estado com uma partícula tem duas componentes,

$$\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \sigma | \phi_i \rangle.$$

Os operadores de campo são definidos exactamente do mesmo modo, como operadores de criação e destruição nos estados da base própria de \mathbf{r} e s_z :

$$\begin{aligned} |\mathbf{r}, \sigma\rangle &= \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i | \mathbf{r}, \sigma\rangle = \sum_i \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) a_i^\dagger |0\rangle \\ &= \left(\sum_i \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})^* a_i^\dagger \right) |0\rangle = \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) |0\rangle; \end{aligned}$$

em resumo:

$$\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) a_i \quad (42a)$$

$$\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) a_i^\dagger. \quad (42b)$$

Usando as relações de ortogonalidade dos estados de uma base, $\sum_\sigma \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$, obtemos as expressões de criação destruição numa base arbitrária de spin-orbitais:

$$\begin{aligned} a_i &= \sum_\sigma \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma}^* \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}), \\ a_i^\dagger &= \sum_\sigma \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma} \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (43)$$

As relações de anti-comutação deduzem-se facilmente das eqs.(42a) , (42b) e (41):

$$\left[\hat{\psi}_\alpha(\mathbf{r}), \hat{\psi}_\beta^\dagger(\mathbf{r}') \right]_+ = \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

6.2 Funções de onda anti-simétricas.

Sejam $|\phi_i\rangle$ e $|\phi_j\rangle$ dois estados de uma BEPU distintos: das relações de anti-comutação resulta,

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |0\rangle = -a_j^\dagger a_i^\dagger |0\rangle.$$

Qual será a função de onda do estado com os estados ϕ_i e ϕ_j ocupados, ou seja, com $n_i = n_j = 1$? Recorde-se que estamos a falar de duas partículas de spin $1/2$; ou seja, estamos a perguntar pela amplitude de ter uma partícula em \mathbf{r}' com spin σ' e outra em \mathbf{r} com spin σ . Recorrendo à mesma definição que para bosões¹:

$$\begin{aligned}\varphi_{ij}(\mathbf{r}'\sigma', \mathbf{r}\sigma) &= \langle 0 | \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) a_i^\dagger a_j^\dagger | 0 \rangle \\ &= \sum_{kl} \phi_{k\sigma'}(\mathbf{r}') \phi_{l\sigma}(\mathbf{r}) \langle 0 | a_k a_l a_i^\dagger a_j^\dagger | 0 \rangle ;\end{aligned}$$

como

$$\begin{aligned}\langle 0 | a_k a_l a_i^\dagger a_j^\dagger | 0 \rangle &= \langle 0 | a_k (\delta_{li} - a_i^\dagger a_l) a_j^\dagger | 0 \rangle \\ &= \delta_{li} \delta_{kj} + \delta_{lj} \langle 0 | a_k a_i^\dagger | 0 \rangle = \delta_{li} \delta_{kj} - \delta_{lj} \delta_{ki},\end{aligned}$$

obtemos

$$\varphi_{ij}(\mathbf{r}'\sigma', \mathbf{r}\sigma) = \phi_{j\sigma'}(\mathbf{r}') \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) - \phi_{i\sigma'}(\mathbf{r}') \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}). \quad (44)$$

A função de onda de dois fermiões nos estados *é anti-simétrica* na troca de $i \leftrightarrow j$; em particular, é nula para $i = j$.

Em muita literatura esta função é normalizada com um factor $1/\sqrt{2}$. Aplica-se aqui o mesmo comentário que fizemos relativamente a bosões. De facto, para estados de uma partícula normalizados, $\sum_{\sigma} \int d\mathbf{r}^3 |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 = 1$,

$$\sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r}_1^3 d^3\mathbf{r}_2 |\varphi_{ij}(\mathbf{r}'\sigma', \mathbf{r}\sigma)|^2 = 2;$$

mas a relação de fecho é

$$\frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r}_1^3 d^3\mathbf{r}_2 |\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2\rangle \langle \mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2| = 1,$$

pois cada estado é somado *duas* vezes. Por isso, a condição de normalização é

$$\frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r}_1^3 d^3\mathbf{r}_2 |\varphi_{ij}(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma')|^2 = 1$$

e é satisfeita pela eq.(44): esta é a função de onda do estado $a_i^\dagger a_j^\dagger |0\rangle$ que está normalizado.

¹Quando lidamos com estados de uma partícula, podemos usar indiferentemente a notação $\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ ou $\phi_i(\mathbf{r}\sigma)$; mas quando lidamos com funções de duas partículas, devemos ter o cuidado de especificar a que estado de spin está associado cada estado de posição. Por outras palavras, $\varphi(\mathbf{r}'\sigma', \mathbf{r}\sigma)$ é a amplitude de ter uma partícula em \mathbf{r}' no estado de spin σ' e outra em \mathbf{r} com spin σ , enquanto que $\varphi(\mathbf{r}'\sigma, \mathbf{r}\sigma')$ é a amplitude de ter uma partícula em \mathbf{r}' no estado de spin σ e outra em \mathbf{r} com spin σ' (spins trocados).

6.2.1 Determinante de Slater

A função de onda de duas partículas pode ser escrita na forma de um determinante:

$$\varphi_{ij}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) = \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \phi_i(\mathbf{r}_2\sigma_2) \\ \phi_j(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \phi_j(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \end{vmatrix}$$

Este resultado pode ser generalizado para qualquer número de partículas.

$$\begin{aligned} \varphi_{i,j,k,\dots}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2 \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) &= \langle 0 | \hat{\psi}_{\sigma_1}(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma_2}(\mathbf{r}_2) \dots \hat{\psi}_{\sigma_N}(\mathbf{r}_N) a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger \dots | 0 \rangle \\ &= \sum_{i',j',k',\dots} \phi_{i'\sigma_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{j'\sigma_2}(\mathbf{r}_2) \phi_{k'\sigma_3}(\mathbf{r}_3) \dots \langle 0 | \dots a_{k'} a_{j'} a_{i'} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger \dots | 0 \rangle \end{aligned}$$

O elemento de matriz da segunda linha só é não nulo se os operadores de destruição actuarem exactamente no mesmo *conjunto* de estados de uma partícula que os operadores de criação; se não, o estado resultante da actuação dos $2N$ operadores em $|0\rangle$ é ortogonal a $|0\rangle$. Isto implica que i', j', k', \dots são uma permutação dos índices i, j, k, \dots , que têm que ser todos distintos, já que $a_i^\dagger a_i^\dagger = 0$.

Se $i' = i, j' = j, k' = k, \dots$ o elemento de matriz vale 1. Eis a prova.

$$\begin{aligned} \langle 0 | \dots a_k a_j a_i a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger \dots | 0 \rangle &= \langle 0 | \dots a_k a_j \left[a_i, a_i^\dagger \right]_+ a_j^\dagger a_k^\dagger \dots | 0 \rangle \\ &\quad - \langle 0 | \dots a_k a_j a_i^\dagger a_i a_j^\dagger a_k^\dagger \dots | 0 \rangle; \end{aligned}$$

o segundo termo é nulo, pois a_i anti-comuta com todos os outros operadores de criação (os índices i, j, k, \dots são todos distintos para um estado não nulo) e pode ser movido até actuar no vácuo. Como o anti-comutador do primeiro termo é 1, acabamos removendo os operadores $a_i a_i^\dagger$; o processo pode ser repetido para todos os outros pares:

$$\begin{aligned} \langle 0 | \dots a_k a_j a_i a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger \dots | 0 \rangle &= \langle 0 | \dots a_k a_j a_j^\dagger a_k^\dagger \dots | 0 \rangle \langle 0 | \dots a_k a_j a_j^\dagger a_k^\dagger \dots \rangle \\ &= \langle 0 | \dots a_k a_k^\dagger \dots | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | 0 \rangle = 1 \end{aligned}$$

Se i', j', k', \dots for uma permutação de i, j, k, \dots por ordem diferente, podemos permutar os operadores de destruição até reduzir exactamente à mesma ordem; por cada troca de dois operadores introduzimos um sinal negativo, uma vez que $a_i a_j = -a_j a_i$; portanto o resultado é $(-1)^p$ em que p é a paridade da permutação. Deste modo concluímos:

$$\varphi_{i,j,k,\dots}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \sum_{\pi} (-1)^{p(\pi)} \phi_{\pi(i)}(\mathbf{r}_1\sigma_1) \phi_{\pi(j)}(\mathbf{r}_2\sigma_2) \phi_{\pi(k)}(\mathbf{r}_3\sigma_3) \dots$$

em que $\pi = \{\pi(i), \pi(j), \pi(k) \dots\}$ é uma permutação de $\{i, j, k \dots\}$ e $p(\pi)$ é a paridade da permutação. Isto é a expressão do determinante:

$$\varphi_{i,j,k,\dots}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \phi_i(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \phi_i(\mathbf{r}_3\sigma_3) & \dots \\ \phi_j(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \phi_j(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \phi_j(\mathbf{r}_3\sigma_3) & \dots \\ \phi_k(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \phi_k(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \phi_k(\mathbf{r}_3\sigma_3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix}$$

Se dois índices forem iguais, o determinante tem duas linhas iguais e será nulo: princípio de exclusão de Pauli.

6.3 Operadores a uma e duas partículas para fermiões.

A discussão sobre a representação de operadores de uma e duas partículas é essencialmente idêntica para bósons e fermiões. As únicas diferenças residem na inclusão do spin e no cálculo dos elementos de matriz de um operador de duas partículas.

6.3.1 Operadores a uma partícula

Tal como no caso de bósons, podemos definir um operador a uma partícula (ver eq.(28)),

$$\hat{A} = \sum_{ij} A_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (45)$$

em que $A_{ij} = \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle$ e $|\phi_i\rangle$ é um estado de base de uma partícula. Em termos dos operadores de campo,

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \sum_{ij} \left(\sum_{\sigma'} \int d\mathbf{r}' \phi_{i\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \right) A_{ij} \left(\sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \right) \\ &= \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') A_{\sigma'\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

em que

$$\begin{aligned} A_{\sigma'\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) &= \sum_{ij} \phi_{i\sigma'}(\mathbf{r}') A_{ij} \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{ij} \langle \mathbf{r}'\sigma' | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \mathbf{r}\sigma \rangle \\ &= \langle \mathbf{r}'\sigma' | \hat{A} | \mathbf{r}\sigma \rangle. \end{aligned} \quad (46)$$

A título de exemplo, consideremos o caso do operador de energia cinética, que é diagonal na base de ondas planas,

$$\langle \mathbf{k}'\sigma' | \frac{\mathbf{p}^2}{2m} | \mathbf{k}\sigma \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \delta_{\sigma, \sigma'}.$$

Isto implica, usando a definição 46,

$$\begin{aligned} A_{\sigma'\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) &= \delta_{\sigma, \sigma'} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})} \\ &= -\delta_{\sigma, \sigma'} \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})} \\ &= -\delta_{\sigma, \sigma'} \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \end{aligned}$$

Em termos dos operadores de campo, obtemos

$$\mathcal{H}_c = - \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r});$$

repare-se que obtemos, de novo, uma expressão semelhante à do valor médio deste operador entre estados de uma partícula com a função de onda substituída pelos operadores de campo.

6.3.2 Operadores a duas partículas

Os argumentos que nos permitiram construir a forma dos operadores a duas partículas pra bosões podem ser repetidos aqui, com uma ligeira modificação. Na soma

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{kl}^{ij} a_i^{\dagger} a_j^{\dagger} a_l a_k \quad (47)$$

o factor $a_i^{\dagger} a_j^{\dagger} a_l a_k$ é anti-simétrico nas trocas $i \leftrightarrow j$ e $l \leftrightarrow k$; por isso, só a parte anti-simétrica das matriz V_{kl}^{ij} contribuiu para a soma: $\tilde{V}_{kl}^{ij} = (V_{kl}^{ij} - V_{kl}^{ji} - V_{lk}^{ij} + V_{lk}^{ji})/4$. Definimos, como antes, $|k, l\rangle := a_k^{\dagger} a_l^{\dagger} |0\rangle$, e $\langle k, l| = \langle 0| a_l a_k$ tendo em atenção a ordem dos operadores pois $\langle k, l| = -\langle l, k|$). Daqui para a frente repetimos no essencial o que fizemos para bosões. Temos,

$$\frac{1}{2} \sum_{mnpq} V_{pq}^{mn} \langle i, j| a_m^{\dagger} a_n^{\dagger} a_q a_p |k, l\rangle = \sum_{mnpq} V_{pq}^{mn} \langle 0| a_j a_i a_m^{\dagger} a_n^{\dagger} a_q a_p a_k^{\dagger} a_l^{\dagger} |0\rangle$$

Para fermiões,

$$\begin{aligned} \langle 0| a_j a_i a_m^{\dagger} a_n^{\dagger} a_q a_p a_k^{\dagger} a_l^{\dagger} |0\rangle &= \langle 0| a_j a_i a_m^{\dagger} a_n^{\dagger} a_q (\delta_{pk} - a_k^{\dagger} a_p) a_l^{\dagger} |0\rangle \\ &= \langle 0| a_j a_i a_m^{\dagger} a_n^{\dagger} (\delta_{ql} \delta_{pk} - a_q a_k^{\dagger} \delta_{pl}) |0\rangle \\ &= \langle 0| a_j a_i a_m^{\dagger} a_n^{\dagger} (\delta_{ql} \delta_{pk} - \delta_{qk} \delta_{pl}) |0\rangle \\ &= (\delta_{im} \delta_{jn} - \delta_{in} \delta_{jm}) (\delta_{ql} \delta_{pk} - \delta_{qk} \delta_{pl}) \end{aligned}$$

e,

$$\frac{1}{2} \sum_{mnpq} V_{pq}^{mn} \langle i, j| a_m^{\dagger} a_n^{\dagger} a_q a_p |k, l\rangle = \frac{1}{2} (V_{kl}^{ij} - V_{kl}^{ji} - V_{lk}^{ij} + V_{lk}^{ji}) = \tilde{V}_{kl}^{ij}$$

Por outro lado, a anti-simetria dos estados implica que os elementos de matriz de um operador $\langle i, j| \hat{V} |k, l\rangle$ são anti-simétricos nas trocas de $i \leftrightarrow j$ e $k \leftrightarrow l$. Por isso, se escolhermos a parte anti-simétrica dos coeficientes V_{kl}^{ij} de modo a satisfazer a equação

$$\langle i, j| \hat{V} |k, l\rangle = 2\tilde{V}_{kl}^{ij}.$$

o operador do segundo membro da eq.(47) terá os mesmos elementos de matriz que \hat{V} entre estados de duas partículas.

Para exemplificar, consideremos o caso de uma interacção local independente de spin; é o caso da interacção de Coulomb. Para simplificar tomamos como base de estados uma base própria de s_z , $|\phi_i\sigma\rangle$ com funções de onda $\phi_i(\mathbf{r})\chi_\uparrow$ e $\phi(\mathbf{r})\chi_\downarrow$ em que χ_\uparrow e χ_\downarrow são os estados próprios de s_z . Uma interacção de dois corpos independente de spin destrói e cria duas partículas nos mesmos estados de spin, ou seja

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl,\sigma\sigma'} V_{kl}^{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma'}^\dagger a_{l\sigma'} a_{k\sigma}.$$

Usando a representação de operadores em termos de operadores de campo, (c.f. eq.(43))

$$\begin{aligned} a_{i\sigma} &= \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}), \\ a_{i\sigma}^\dagger &= \int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (48)$$

facilmente obtemos

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}_2) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}_3) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}_4)$$

em que

$$v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = \sum_{ijkl} \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) V_{kl}^{ij} \phi_l(\mathbf{r}_3) \phi_k(\mathbf{r}_4); \quad (49)$$

o carácter local da interacção é expresso pelo facto de as partículas serem criadas nas mesmas posições em que são destruídas, isto é $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_4$ e $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_3$; assim, assumimos que

$$v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3). \quad (50)$$

A expressão para o operador em termos dos operadores de campo simplifica-se para

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}).$$

Por outro lado, usando a ortogonalidade das funções de base $\phi(\mathbf{r})$, mostra-se facilmente a partir das eq.(49) e (50) que

$$V_{kl}^{ij} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_l(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}).$$