

Introdução rudimentar à mecânica quântica no espaço de Fock (ou segunda quantização) notas de aula - IFUSP

Silvio R. A. Salinas

9/10/2017

Vamos considerar o hamiltoniano de um sistema quântico de N partículas idênticas, com interações entre pares, escrito na forma

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^N T(x_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^N V(x_k, x_l), \quad (1)$$

em que x_k designa as coordenadas da k -ésima partícula. A função de onda desse sistema,

$$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t), \quad (2)$$

que inclui as condições de contorno, simetrias e demais propriedades, obedece a equação Schroedinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathcal{H} \Psi. \quad (3)$$

Esse é o nosso ponto de partida.

1 Estados de partícula única (ou orbitais)

A equação de Schroedinger independente do tempo de uma partícula livre em uma dimensão é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \epsilon \psi(x), \quad (4)$$

com a solução

$$\psi(x) = \exp(ikx), \quad \epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5)$$

As funções $\psi(x)$, dependentes do número de onda k (ou seja, da energia ϵ), são os estados de partícula única ou orbitais (nesse caso muito simples são ondas planas). Vamos adotar a notação $\{\psi_\epsilon(x)\}$ para designar o conjunto de orbitais de uma partícula.

Em geral estamos interessados em resultados no limite termodinâmico e podemos adotar condições periódicas de contorno. Então temos

$$\psi(x) = \psi(x + L) \quad \implies \quad \exp(ikL) = 1, \quad (6)$$

ou seja,

$$k = \pm \frac{2\pi}{L}n, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

De acordo com a notação adotada, a função de onda $\psi_{\epsilon_j}(x_j)$ está associada à j -ésima partícula, com energia ϵ_j . Supondo que esses orbitais sejam ortonormais, ainda temos

$$\int \psi_{\epsilon_j}^*(x_j) \psi_{\epsilon'_j}(x_j) dx_j = \delta_{\epsilon_j, \epsilon'_j}. \quad (8)$$

Portanto, $\{\psi_{\epsilon_j}(x_j)\}$ representa o conjunto ortonormado de orbitais da partícula j .

No limite termodinâmico, somas sobre valores do número de onda podem ser transformadas em integrais. Então temos

$$\sum_k (...) \implies \int \frac{dk}{\frac{2\pi}{L}} (...). \quad (9)$$

Em três dimensões, a generalização é imediata,

$$\sum_{\vec{k}} (...) \implies \int \frac{d^3k}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} (...). \quad (10)$$

2 Função de onda do sistema de N partículas

Vamos escrever a função de onda do sistema de N partículas em termos do conjunto (completo) de funções de partícula única. Com a notação definida

acima, temos

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t) = \sum_{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N} C(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N, t) \psi_{\epsilon_1}(x_1) \psi_{\epsilon_2}(x_2) \dots \psi_{\epsilon_N}(x_N). \quad (11)$$

Inserindo esta função de onda na equação de Schroedinger, e tirando partido da ortonormalização, temos um conjunto de equações diferenciais para os coeficientes $C(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N, t)$,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N, t) = \sum_{j=1}^N \sum_w \int dx_j \psi_{\epsilon_j}^*(x_j) T(x_j) \psi_w(x_j) C(\epsilon_1, \dots, \epsilon_{j-1}, \epsilon_w, \epsilon_{j+1}, \dots, \epsilon_N, t) + \text{(termos de interação)}. \quad (12)$$

Verifiquem esse resultado! Tentem escrever a expressão (mais complicada) para os “termos de interação”.

Resolvendo essas equações, isto é, calculando os coeficientes C , temos a função de onda do problema. É claro que a equação (12) é absolutamente equivalente à equação de Schroedinger inicial.

3 Propriedades de simetria

As funções de onda fisicamente aceitáveis são simétricas (bósons) ou antisimétricas (férmions),

$$\Psi(\dots, x_i, \dots, x_j, \dots, t) = \pm \Psi(\dots, x_j, \dots, x_i, \dots, t). \quad (13)$$

Essa propriedade se reflete imediatamente nos coeficientes C . De fato, temos a consequência, **necessária e suficiente**,

$$C(\dots, \epsilon_i, \dots, \epsilon_j, \dots, t) = \pm C(\dots, \epsilon_j, \dots, \epsilon_i, \dots, t). \quad (14)$$

Vamos por enquanto nos restringir a um sistema bosônico (função de onda simétrica), embora seja igualmente simples tratar o caso fermiônico. Por exemplo, vamos considerar o coeficiente $C(1, 2, 3, 2, 4, \dots, t)$, em que a partícula 1 está num orbital de energia ϵ_1 , a partícula 2 num orbital de energia ϵ_2 , a partícula 3 num orbital de energia ϵ_3 , mas a partícula 4 num

orbital de energia ϵ_2 , e assim por diante. Devido à simetria, fazendo as permutações necessárias, é fácil perceber que

$$C(1, 2, 3, 2, 4, \dots, t) = C(1, 1, \dots, 2, 2, \dots, \dots, t), \quad (15)$$

indicando de maneira clara que o orbital com energia ϵ_1 aparece n_1 vezes, o orbital com energia ϵ_2 aparece n_2 vezes, e assim por diante. Torna-se então conveniente introduzir uma notação mais compacta, definindo o coeficiente $\overline{C}$ tal que

$$C(1, 2, 3, 2, 4, \dots, t) = C(1, 1, \dots, 2, 2, \dots, \dots, t) = \overline{C}(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t), \quad (16)$$

em que

$$(n_1, n_2, \dots, n_\infty), \quad (17)$$

com a restrição

$$\sum_{j=1}^{\infty} n_j = N, \quad (18)$$

é um conjunto de **números de ocupação**.

Vamos agora escrever a função de onda do sistema em termos de novas variáveis, incorporando os coeficientes $\overline{C}$. Na realidade, vamos fazer uma sucessão de pequenos truques algébricos.

A normalização da função de onda,

$$\int |\Psi|^2 d\Gamma = 1, \quad (19)$$

implica a relação

$$\sum_{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N} |C(\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N, t)|^2 = 1, \quad (20)$$

ou seja,

$$\sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} |\overline{C}(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t)|^2 \sum_{\substack{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N \\ (n_1, n_2, \dots, n_\infty)}} 1 = 1, \quad (21)$$

que não passa de um rearranjo de termos da soma. Mas

$$\sum_{\substack{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N \\ (n_1, n_2, \dots, n_\infty)}} 1 = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_\infty!}, \quad \text{com} \quad \sum_{j=1}^{\infty} n_j = N. \quad (22)$$

Então é conveniente definir a função

$$f(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t) = \left(\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_\infty!} \right)^{1/2} \bar{C}(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t), \quad (23)$$

tal que

$$\sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} |f(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t)|^2 = 1. \quad (24)$$

Utilizando a função $f(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t)$ podemos escrever

$$\Psi(x_1, \dots, x_N, t) = \sum_{\substack{n_1, \dots, n_\infty \\ (n_1 + \dots + n_\infty = N)}} f(n_1, \dots, n_\infty, t) \Phi_{n_1, \dots, n_\infty}(x_1, \dots, x_N), \quad (25)$$

com

$$\begin{aligned} \Phi_{n_1, n_2, \dots, n_\infty}(x_1, x_2, \dots, x_N) &= \\ &= \left(\frac{n_1! n_2! \dots n_\infty!}{N!} \right)^{1/2} \sum_{\substack{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N \\ (n_1, n_2, \dots, n_\infty)}} \psi_{\epsilon_1}(x_1) \psi_{\epsilon_2}(x_2) \dots \psi_{\epsilon_N}(x_N). \end{aligned} \quad (26)$$

Não é difícil notar que as funções Φ são simétricas e ortonormais. De fato, temos

$$\int dx_1 \dots dx_N \Phi_{n_1, \dots, n_\infty}^*(x_1, \dots, x_N) \Phi_{n'_1, \dots, n'_\infty}(x_1, \dots, x_N) = \delta_{n_1, n'_1} \dots \delta_{n_\infty, n'_\infty}. \quad (27)$$

Vamos agora voltar à equação de Schroedinger. Inserindo na equação de Schroedinger a nova forma de Ψ vamos obter um conjunto de equações diferenciais para os coeficientes f . O termo de energia cinética dá um pouquinho de trabalho algébrico, mas é mais fácil do que o termo de interação. Mostrem que

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t) &= \sum_i \langle i|T|i \rangle n_i f(n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty, t) + \\ &+ \sum_{i \neq j} \langle i|T|j \rangle (n_i)^{1/2} (n_j + 1)^{1/2} f(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_j + 1, \dots, n_\infty, t) + \\ &+ (\text{termos provenientes das interações}), \end{aligned} \quad (28)$$

em que estamos usando a notação de bras e kets para simplificar as integrais (e não estamos escrevendo os termos provenientes das interações).

Notem que há uma equação desse tipo para cada conjunto de números de ocupação. Notem também que essas equações **substituem completamente** a equação de Schroedinger inicial, isto é, são **absolutamente equivalentes** à equação de Schroedinger.

4 Espaço de Fock

Vamos introduzir um espaço abstrato (espaço dos números de ocupação) a fim de reescrever a equação de Schroedinger (28) numa forma muito mais útil e elegante.

O conjunto de vetores do espaço de Fock, ou espaço dos números de ocupação, $\{|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle\}$, é definido com as seguintes propriedades:

(i) ortonormalidade,

$$\langle n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty | n_1, n_2, \dots, n_\infty \rangle = \delta_{n_1, n'_1} \dots \delta_{n_\infty, n'_\infty}; \quad (29)$$

(ii) completeza,

$$\sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle \langle n_1, n_2, \dots, n_\infty| = 1. \quad (30)$$

No caso de bósons, é interessante introduzir um conjunto de operadores $\{b_k\}$ tal que

$$[b_k, b_{k'}^\dagger] = \delta_{k, k'}, \quad (31)$$

$$[b_k, b_{k'}] = [b_k^\dagger, b_{k'}^\dagger] = 0, \quad (32)$$

que são as “regras usuais dos operadores associados ao oscilador harmônico”. É fácil demonstrar algumas propriedades desses operadores de criação e aniquilação de bósons, decorrência direta das relações de comutação:

(i)

$$b_k^\dagger b_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle; \quad n_k = 0, 1, 2, \dots, \infty; \quad (33)$$

(ii)

$$b_k |n_k\rangle = (n_k)^{1/2} |n_k - 1\rangle; \quad (34)$$

(iii)

$$b_k^\dagger |n_k\rangle = (n_k + 1)^{1/2} |n_k + 1\rangle. \quad (35)$$

Essas relações podem ser facilmente generalizadas para “muitos modos”. Nesse caso escrevemos o “produto direto”,

$$|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_\infty\rangle. \quad (36)$$

Os operadores atuando nessa função se escrevem como “produtos diretos” de operadores individuais; cada operador individual vai atuar no ket da sua posição (isto é, do seu subespaço). Temos então condições de redefinir o hamiltoniano a fim reescrever a mesma equação de Schroedinger - dada por (28), por exemplo - em termos de operadores e funções nesse espaço mais abstrato.

5 Hamiltoniano no espaço de Fock (bósons)

Vamos escrever, de forma abstrata, a função de onda do sistema,

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} f(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t) |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle, \quad (37)$$

de onde vem que

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial t} f(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t) \right] |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle. \quad (38)$$

Podemos agora substituir $\partial f / \partial t$ pela expressão calculada anteriormente, eq. (28), que foi escrita de forma explícita para o termo de energia cinética. Escrevendo apenas um dos termos, temos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = & \dots + \sum_{\substack{n_1, \dots, n_\infty \\ (n_1 + \dots + n_\infty = N)}} \sum_{i \neq j} \langle i | T | j \rangle (n_i)^{1/2} (n_j + 1)^{1/2} \times \\ & \times f(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_j + 1, \dots, n_\infty, t) |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle + \dots, \end{aligned} \quad (39)$$

ou seja,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \dots + \sum_{i \neq j} \langle i | T | j \rangle b_i^\dagger b_j |\Psi\rangle + \dots \quad (40)$$

Com certo esforço algébrico não é difícil mostrar que a equação completa é dada pelo hamiltoniano equivalente em termos dos operadores de criação e aniquilação,

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} b_i^\dagger \langle i | T | j \rangle b_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} b_i^\dagger b_j^\dagger \langle ij | V | kl \rangle b_l b_k. \quad (41)$$

É claro que há **uma correspondência um-a-um entre as soluções produzidas por este hamiltoniano no espaço de Fock e as soluções da equação de Schroedinger original.**

6 Hamiltoniano de férmions

Para um sistema de férmions, nós definimos um conjunto $\{a_r\}$ de operadores que anticomutam,

$$\{a_r, a_s^\dagger\} = \delta_{r,s} \quad (42)$$

e

$$\{a_r, a_s\} = \{a_r^\dagger, a_s^\dagger\} = 0, \quad (43)$$

com a definição de anticomutador,

$$\{A, B\} = [A, B]_+ = AB + BA. \quad (44)$$

Usando essas relações de anticomutação, é simples verificar as seguintes propriedades:

(i)

$$a_s^2 = (a_s^\dagger)^2 = 0. \quad (45)$$

Portanto,

$$a_s^\dagger a_s^\dagger |0\rangle = 0. \quad (46)$$

(ii)

$$(a^\dagger a)^2 = a^\dagger a, \quad (47)$$

ou seja, o operador número, $\hat{n} = a^\dagger a$, tem autovalores 0 ou 1 apenas (de acordo com o princípio de Pauli). Notem que

$$[\hat{n}_r, \hat{n}_s] = 0. \quad (48)$$

Notem também que produtos bilineares de operadores fermiônicos sempre comutam.

(iii)

$$a^\dagger |0\rangle = |1\rangle, \quad a |1\rangle = |0\rangle, \quad (49)$$

$$a^\dagger |1\rangle = 0, \quad a |0\rangle = 0. \quad (50)$$

Notem que

$$|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle = \left(a_1^\dagger\right)^{n_1} \left(a_2^\dagger\right)^{n_2} \dots \left(a_\infty^\dagger\right)^{n_\infty} |0\rangle, \quad (51)$$

em que se deve tomar muito cuidado com a ordem dos operadores e os sinais!

Nesse caso de férmions, é possível verificar que o hamiltoniano equivalente é dado por

$$\mathcal{H} = \sum_{r,s} a_r^\dagger \langle r | T | s \rangle a_s + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} a_r^\dagger a_s^\dagger \langle rs | V | tu \rangle a_u a_t, \quad (52)$$

em que se deve tomar cuidado com a ordem dos operadores.

7 Teoria de campos bosônicos

Para construir uma teoria de campos, vamos definir os operadores

$$\hat{\psi}(q) = \sum_k \psi_k(q) c_k \quad (53)$$

e

$$\hat{\psi}^\dagger(q) = \sum_k \psi_k^*(q) c_k^\dagger, \quad (54)$$

onde $\{\psi_k(q)\}$ é o conjunto dos orbitais.

Então o hamiltoniano será dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \int d^3\vec{x} \hat{\psi}^\dagger(\vec{x}) T(\vec{x}) \hat{\psi}(\vec{x}) + \\ & + \frac{1}{2} \int \int d^3\vec{x} d^3\vec{y} \hat{\psi}^\dagger(\vec{x}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{y}) V(\vec{x}, \vec{y}) \hat{\psi}(\vec{y}) \hat{\psi}(\vec{x}). \end{aligned} \quad (55)$$

8 Gás ideal quântico

No caso do gás ideal, isto é, na ausência de interações, temos o hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 = \sum_j \epsilon_j a_j^\dagger a_j = \sum_j \epsilon_j \hat{n}_j, \quad (56)$$

e o operador número

$$\hat{N} = \sum_j a_j^\dagger a_j = \sum_j \hat{n}_j. \quad (57)$$

A grande função de partição será dada por

$$\Xi = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} \langle n_1, n_2, \dots, n_\infty | \exp \left[-\beta \mathcal{H}_0 + \beta \mu \hat{N} \right] | n_1, n_2, \dots, n_\infty \rangle. \quad (58)$$

Lembrando que cada operador deve atuar apenas no seu subespaço, é fácil perceber que o problema se diagonaliza, bastando calcular um único fator,

$$\langle n_j | \exp \left[-\beta \epsilon_j \hat{n}_j + \beta \mu \hat{n}_j \right] | n_j \rangle = \exp \left[-\beta \epsilon_j n_j + \beta \mu n_j \right]. \quad (59)$$

Portanto,

$$\Xi = \prod_j \left\{ \sum_{n_j} \exp \left[-\beta (\epsilon_j - \mu) n_j \right] \right\} = \prod_j \left\{ \sum_n \exp \left[-\beta (\epsilon_j - \mu) n \right] \right\}, \quad (60)$$

como já tínhamos obtido de maneira bem mais elementar.

9 Exemplos

Vamos dar alguns exemplos de modelos de bósons e férmions interagentes.

1. A supercondutividade foi explicada pelo hamiltoniano de Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS),

$$\mathcal{H} = \sum_{k, \sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} - \frac{1}{V} \sum_{k, q} J_{k, q} a_{k\uparrow}^\dagger a_{-k\downarrow}^\dagger a_{-q\downarrow} a_{q\uparrow}, \quad (61)$$

em que os operadores são férmions e σ designa o spin (para cima, $\uparrow$, ou para baixo, $\downarrow$). O segundo termo, incorporando a conservação de momento,

corresponde à energia de interação entre os “pares de Cooper”. Supondo que $J_{k,q}$ seja uma constante (positiva), numa situação típica de campo médio, esse hamiltoniano pode ser diagonalizado, levando ao famoso espectro de energia com um “gap” que foi associado ao fenômeno da supercondutividade.

O texto de Michael Tinkham, “Introduction to superconductivity” (com segunda edição da Dover, em 2004) contém excelente introdução à supercondutividade, com ótima exposição sobre os aspectos fenomenológicos, a origem dos pares de Cooper, e a formulação da teoria BCS.

2. A transição metal-isolante e o comportamento magnético de um sistema de elétrons metálicos podem ser explicados pelo hamiltoniano de Hubbard,

$$\mathcal{H} = -t \sum_{(i,j)} \sum_{\sigma} \left(a_{i,\sigma}^{\dagger} a_{j,\sigma} + h.c. \right) + U \sum_j a_{j\uparrow}^{\dagger} a_{j\uparrow} a_{j\downarrow}^{\dagger} a_{j\downarrow}, \quad (62)$$

em que os operadores são férmions (e $h.c.$ é o hermitiano conjugado). A primeira soma é sobre pares de sítios vizinhos mais próximos de uma rede cristalina (os elétrons são itinerantes, podem pular entre os sítios mais próximos) e a segunda soma é sobre todos os sítios da rede. O segundo termo, de caráter local, representa uma interação coulombiana, permitida pelo princípio de Pauli, podendo favorecer a localização dos elétrons (note que $a_{j\uparrow}^{\dagger} a_{j\uparrow} a_{j\downarrow}^{\dagger} a_{j\downarrow} = \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow}$, ou seja, os operadores referem-se ao mesmo sítio, mas com spins diferentes). Quando $U = 0$, considerando funções de partícula única da teoria de sólidos, podemos diagonalizar o hamiltoniano através de uma transformação de Fourier a fim de explicar o comportamento metálico (elétrons não localizados).

Vejam, por exemplo, “The one-dimensional Hubbard model: A reminiscence”, E. H. Lieb e F. Y. Wu, *Physica A* **321**, 1-27 (2003). Esse trabalho é restrito a sistemas unidimensionais, eventualmente solúveis. O primeiro autor é um dos físicos matemáticos contemporâneos de maior prestígio. O modelo de Hubbard pode ser tratado pela técnica da “bosonização”. Vejam o texto pedagógico de Eduardo Miranda em *Braz. J. Phys.* **33**, 3 (2003).

(iii) A superfluidez tem sido estudada através de um modelo de bósons interagentes. Num regime diluído, podemos escrever o hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_k \epsilon_k^0 a_k^{\dagger} a_k + \frac{g}{2V} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} a_{k_1}^{\dagger} a_{k_2}^{\dagger} a_{k_3} a_{k_4} \delta_{k_1+k_2, k_3+k_4}, \quad (63)$$

em que os operadores são bósons e g é um pseudopotencial. Numa aproximação de baixas temperaturas (ver capítulo 11 do meu texto), com $n = N/V$, esse hamiltoniano pode ser escrito na forma

$$H = \frac{1}{2}Vgn^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq 0} (\epsilon_k^0 + ng) \left(a_k^\dagger a_k + a_{-k}^\dagger a_{-k} \right) + ng \left(a_k a_{-k} + a_k^\dagger a_{-k}^\dagger \right), \quad (64)$$

que pode ser diagonalizada por uma transformação introduzida por Bogoliubov.

Nos últimos anos tem havido muito interesse no estudo de um hamiltoniano de Hubbard incluindo termos bosônicos (modelo de Bose-Hubbard) em que a variação de determinado parâmetro pode levar a situações em que ocorrem a transição de Bose-Einstein ou a transição de BCS.

Referência básica:

Quantum theory of many-particle systems, A. L. Fetter e J. D. Walecka, McGraw-Hill, New York, 1971 (ou Dover, 2003). Essas minhas notas de aula foram baseadas no primeiro capítulo desse texto.