

## 5.1 - Momento angular em sistemas de partículas idênticas

O momento angular de um sistema de partículas idênticas é um operador aditivo. Assim, se  $\mathbb{J}$  é o operador de uma partícula, o momento angular total é

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \sum_{\alpha, j} \sum_{\alpha', j'} a_{j'm'\alpha'}^+ a_{j m \alpha} \langle \alpha' j' m' | \mathbb{J} | \alpha j m \rangle \\ &= \sum_{\alpha, j} \sum_{m, m'} a_{j m' \alpha}^+ a_{j m \alpha} \langle j m' | \mathbb{J} | j m \rangle \end{aligned}$$

O índice  $\alpha$  representa os outros números quânticos que especificam o estado, e vamos omiti-lo em  $|\alpha j m\rangle$ .

No caso de 2 partículas podemos construir auto-estados de  $J^2$  e  $J_z$  como combinações lineares dos estados  $a_{j_2 m_2 \alpha_2}^+ a_{j_1 m_1 \alpha_1}^+ |0\rangle = |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ :

$$\begin{aligned} |\Psi_{JM}^{(2)}\rangle &= \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 JM \rangle |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \\ &= \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 JM \rangle a_{j_2 m_2 \alpha_2}^+ a_{j_1 m_1 \alpha_1}^+ |0\rangle \end{aligned}$$

onde supomos que os estados  $a_{j_2 m_2 \alpha_2}^+ a_{j_1 m_1 \alpha_1}^+ |0\rangle$  estejam normalizados.

Se as partículas não forem idênticas, então, podemos ter, por exemplo,  $j_1=1, j_2=2$  e  $J=3, 2$  ou  $1$ .  
Se  $j_1=j_2=1$ ,  $J=2, 1$  ou  $0$ .

Se as partículas são idênticas e  $j_1 = j_2$ , alguns valores de  $J$  não são permitidos. Para ver isso usamos a relação

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 JM \rangle = (-1)^{j_1 - j_2} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 | j_2 j_1 JM \rangle$$

que, por  $j_1 = j_2 = j$

$$\langle jj m_1 m_2 | jj JM \rangle = (-1)^{j - 2j} \langle jj m_2 m_1 | jj JM \rangle.$$

Re-escrevemos, para  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$

$$|\Psi_{JM}^{(2)}\rangle = \frac{C}{2} \sum_{m_1, m_2} \left[ \langle jj m_1 m_2 | jj JM \rangle + (-1)^{j - 2j} \langle jj m_2 m_1 | jj JM \rangle \right] \times a_{jm_2\alpha}^+ a_{jm_1\alpha}^+ |0\rangle.$$

No segundo termo trocamos  $m_2$  por  $m_1$ . Os operadores invertem sua posição e podem ser desinvertidos com as relações de comutação. O resultado é

$$|\Psi_{JM}^{(2)}\rangle = \frac{C}{2} \left[ 1 \pm (-1)^{j - 2j} \right] \sum_{m_1, m_2} \langle jj m_1 m_2 | jj JM \rangle a_{jm_2\alpha}^+ a_{jm_1\alpha}^+ |0\rangle$$

para B.E / F.D.

Então, para bósons,  $j = \text{inteiro}$  e  $J = 2j, 2j-2, \dots, 0$ , mas valores ímpares  $2j-1, 2j-3, \dots, 1$  não aparecem.

Para férmions,  $j = \text{semi-inteiro}$ , os valores pares de  $J$  não aparecem. Se  $j = 1/2$ , só o estado  $J=0$ , singleto, é possível caso todos os outros números quânticos sejam idênticos.

Mais uma vez temos o princípio de exclusão de Pauli. O curioso é que algo similar ocorre para bósons com  $J$  ímpar.

A constante de normalização nesse caso não é  $C=1$ , mas  $C=1/\sqrt{2}$ . De fato, impondo que  $\langle \Psi^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = 1$  ficamos com

$$1 = \frac{C^2}{4} [1 \pm (-1)^{J-2j}]^2 \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m_1', m_2'}} \langle jjjm | jjm_1 m_2 \rangle \langle jjm_1 m_2 | jjjM \rangle * \\ \underbrace{\langle 0 | a_{jm_1'}^\dagger a_{jm_2'}^\dagger a_{jm_2} a_{jm_1} | 0 \rangle}_{\delta_{m_1', m_1} \delta_{m_2', m_2} \pm \delta_{m_1', m_2} \delta_{m_2', m_1}} \quad (\text{veja pag. 103})$$

Pois o estado à direita tem 1 partícula com  $m_1$  e outra com  $m_2$ , que tem que ser o mesmo da esquerda, com 1 em  $m_1'$  e outra em  $m_2'$ , não importa qual. Então,

$$1 = \frac{C^2}{4} [1 \pm (-1)^{J-2j}]^2 \sum_{m_1, m_2} \left[ \langle jjjm | jjm_1 m_2 \rangle \langle jjm_1 m_2 | jjjM \rangle + \underbrace{\langle jjjm | jjm_2 m_1 \rangle \langle jjm_1 m_2 | jjjM \rangle}_{\substack{J-2j \\ (-1)^{J-2j} \langle jjjm | jjm_1 m_2 \rangle}} \right]$$

Supondo  $J-2j = \text{par}$  (bósons) ou ímpar (férmions), as somas

vão 1 e

$$1 = \frac{C^2}{4} \cdot 4 (1+1) = 2C^2 \rightarrow C = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Assim

$$|\Psi_{JM}^{(2)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{m_1, m_2} a_{jm_2}^\dagger a_{jm_1}^\dagger \langle jjm_1 m_2 | jjjM \rangle |0\rangle.$$

Exemplo: para duas partículas idênticas com  $J_1=J_2=1/2$ ,  
em  $\hbar$   $J=1$  é proibido e apenas  $J=0$  é possível.  $\odot$   
estado é

$$\begin{aligned}
|\Psi_{00}^{(2)}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} a_{1/2}^+ a_{-1/2}^+ - \frac{1}{\sqrt{2}} a_{-1/2}^+ a_{1/2}^+ \right] |0\rangle \\
&= \frac{1}{2} (a_{1/2}^+ a_{-1/2}^+ - a_{-1/2}^+ a_{1/2}^+) |0\rangle = a_{1/2}^+ a_{-1/2}^+ |0\rangle
\end{aligned}$$

5.2 - Momento Angular e Operadores Bosônicos de Spin 1/2  
(ou REPRESENTAÇÃO DE SCHWINGER)

Considere bosons fictícios de spin 1/2 sem qualquer outra propriedade dinâmica. O momento angular total de um sistema de partículas idênticas desse tipo é (veja pag. 113)

$$\begin{aligned}
\vec{J} &= \sum_{mm'} a_{\frac{1}{2}m'}^+ a_{\frac{1}{2}m} \langle \frac{1}{2}m' | \vec{S} | \frac{1}{2}m \rangle \\
&= \frac{\hbar}{2} \left[ a_{\frac{1}{2}}^+ a_{\frac{1}{2}} \vec{\sigma}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} + a_{\frac{1}{2}}^+ a_{-\frac{1}{2}} \vec{\sigma}_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} + a_{-\frac{1}{2}}^+ a_{\frac{1}{2}} \vec{\sigma}_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}} \right. \\
&\quad \left. + a_{-\frac{1}{2}}^+ a_{-\frac{1}{2}} \vec{\sigma}_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \right] \\
&= \frac{\hbar}{2} (a_{\frac{1}{2}}^+ \quad a_{-\frac{1}{2}}^+) \vec{\sigma} \begin{pmatrix} a_{1/2} \\ a_{-1/2} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Explicitamente temos:

$$J_x = \frac{\hbar}{2} (a_{\frac{1}{2}}^+ a_{-\frac{1}{2}} + a_{-\frac{1}{2}}^+ a_{\frac{1}{2}})$$

$$J_y = \frac{\hbar}{2} (-i a_{\frac{1}{2}}^+ a_{-\frac{1}{2}} + i a_{-\frac{1}{2}}^+ a_{\frac{1}{2}})$$

$$J_z = \frac{\hbar}{2} (a_{1/2}^+ a_{1/2} - a_{-1/2}^+ a_{-1/2})$$

Definindo

$$\begin{cases} J_+ = \hbar a_{1/2}^\dagger a_{-1/2} \\ J_- = \hbar a_{-1/2}^\dagger a_{1/2} \end{cases}$$

re-escrevemos

$$J_x = \frac{1}{2} (J_+ + J_-)$$

$$J_y = -\frac{i}{2} (J_+ - J_-)$$

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+) + J_z^2$$

chamando

$$N_+ = a_{1/2}^\dagger a_{1/2} \quad e \quad N = N_+ + N_-$$

$$N_- = a_{-1/2}^\dagger a_{-1/2}$$

então

$$J_+ J_- = \hbar^2 a_{1/2}^\dagger a_{-1/2} a_{-1/2}^\dagger a_{1/2} = \hbar^2 N_+ (N_- + 1)$$

$$J_- J_+ = \hbar^2 a_{-1/2}^\dagger a_{1/2} a_{1/2}^\dagger a_{-1/2} = \hbar^2 N_- (N_+ + 1)$$

$$J_z = \frac{\hbar}{2} (N_+ - N_-) \quad e$$

$$\begin{aligned} J^2 &= \frac{\hbar^2}{2} [2N_+ N_- + (N_+ + N_-)] + \frac{\hbar^2}{4} (N_+ - N_-)^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{4} (N_+ + N_-)^2 + \frac{\hbar^2}{2} (N_+ - N_-) = \hbar^2 \left(\frac{N}{2}\right) \left(\frac{N}{2} + 1\right) \end{aligned}$$

Assim os auto-estados simultâneos de  $N_+$  e  $N_-$ , com  $N_+$  bosons

em spin up e  $N_-$  bosons com spin down, são auto-estados

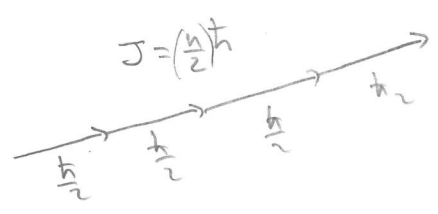
de  $J^2$  e  $J_z$  com autovalores  $J = \frac{1}{2}(n_+ + n_-)$  e  $J_z = \frac{1}{2}(n_+ - n_-)$ .

Exercício Verifique que  $[J_x, J_y] = i\hbar J_z$ .

Como  $a_{\pm}^+ |n_{\pm}\rangle = \sqrt{n_{\pm}+1} |n_{\pm}+1\rangle$  podemos escrever

$$|JM\rangle = \frac{(a_{+1/2}^+)^{J+M} (a_{-1/2}^+)^{J-M}}{\sqrt{(J+M)! (J-M)!}} |0\rangle$$

Isso representa um estado normalizado com  $n_+ = J+M$  bósons up e  $n_- = J-M$  bósons down. As  $n = 2J$  partículas de spin 1/2 funcionam como um único "super spin" alinhado



com projeção  $M\hbar$ . Isso corresponde a um sub-espaço da soma de  $n$  spins 1/2

Soma de 2 spins  $j_1 = \frac{1}{2} \quad j_2 = \frac{1}{2} \rightarrow \begin{matrix} J=1 \rightarrow \text{esse é o } J \text{ acima} \\ J=0 \end{matrix}$

Soma de 3 spins  $j_1 + j_2 \rightarrow f$  com  $f=1$  ou  $f=0$   
 $j_1 + j_2 + j_3 = f + j_3 \rightarrow J$  com  $\begin{cases} J=3/2 \quad f=1 \\ J=1/2 \quad f=1 \\ J=1/2 \quad f=0 \end{cases}$

só a primeira classe, com  $J=3/2$ , corresponde ao  $J$  acima

Essa "representação de Schwinger" mapeia os estados de momento angular em estados do tipo oscilador harmônico. Veja o cap. 3.8 do SAKURAI.

## 5.3 Teoria de Perturbação

Considere uma Hamiltoniana de muitos partículas idênticas da forma

$$H_0 = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{qrst} a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_t \langle qr | V | ts \rangle$$

onde a primeira parte, correspondente ao conjunto NÃO-interagente, tem seus auto-estados conhecidos e caracterizados por

$$|n_1, n_2, \dots\rangle \rightarrow \text{energia } \sum_i n_i \epsilon_i$$

Se esses estados são NÃO-degenerados, então, em primeira ordem de perturbação, temos

$$E_{n_1, n_2, \dots} = \sum_i \epsilon_i n_i + \frac{1}{2} \sum_{qrst} \langle qr | V | ts \rangle \langle n_1, n_2, \dots | a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_t | n_1, n_2, \dots \rangle$$

Existem apenas 3 contribuições nessa soma, devido à ortogonalidade dos estados:

- $q \neq r$  com  $r=s$  e  $q=t$  ;  $a_q^\dagger a_r^\dagger a_r a_q = N_q N_r$
- $q \neq r$  com  $q=s$  e  $r=t$  ;  $a_q^\dagger a_r^\dagger a_q a_r = \pm N_q N_r$
- $q=r=s=t$  ;  $a_q^\dagger a_q^\dagger a_q a_q = \begin{cases} a_q^\dagger (a_q a_q^\dagger - 1) a_q = N_q (N_q - 1) & \text{p/ BOSONS} \\ 0 & \text{p/ FERMIONS, pois } n_q = 0, 1 \end{cases}$

Assim,

$$E_{n_1, n_2, \dots} = \sum_i n_i \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{q \neq r} n_q n_r [\langle qr | V | qr \rangle \pm \langle qr | V | rq \rangle] + \frac{1}{2} \sum_q n_q (n_q - 1) \langle qq | V | qq \rangle$$

p/ BOSONS (+) e FERMIONS (-).

Os 3 termos são chamados de : termo direto , termo de troca e termo de interação no mesmo estado , que só existe para bósons.

Como exemplo considere um átomo com  $n$  elétrons (férmions).

Se as interações são centrais o momento angular total

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \dots + \vec{L}_n$$

é conservado . Se não houverem interações envolvendo spin , o spin total também é conservado

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \dots + \vec{S}_n$$

Uma configuração (um estado) de  $n$  elétrons independentes é dado em  $LS$  por

$$\prod_{i=1}^n a_{n_i l_i m_i m_s}^+ |0\rangle \quad (s=1/2 \text{ e não precisa ser escrito})$$

Para o caso de 2 elétrons , como no átomo de Hélio , auto-estados de  $L^2, L_z, S^2, S_z$  podem ser construídos da maneira usual :

$$|\Psi_{n_1 l_1 n_2 l_2}^{(12)}(LSM_L M_S)\rangle = \sum_{m_1 m_2} \sum_{m'_1 m'_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l l m_L \rangle \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} m'_1 m'_2 | \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S \rangle a_{n_2 l_2 m_2 m'_2}^+ a_{n_1 l_1 m_1 m'_1}^+ |0\rangle$$

onde  $S=0, 1$ . Veja que  $l_1$  e  $l_2$  não comutam com  $V = \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$  mas  $L = l_1 + l_2$  sim. Nessa base  $V$  não afeta as degenerescências dos auto-estados de  $H_0$  e podemos usar a teoria não-degenerada.



Se  $n_1 = n_2 = N$  e  $l_1 = l_2 = l$  temos que multiplicar por  $1/\sqrt{2}$  (veja pag. 115). Nesse caso, que podemos denotar por  $(nl)^2$ ,  $S + L$  tem que ser par.

PROVA

USANDO

$$\langle ll m_1 m_2 | ll L M_L \rangle = (-1)^{L-2l} \langle ll m_2 m_1 | ll L M_L \rangle$$

$$\langle 1/2 1/2 m_1' m_2' | 1/2 1/2 S M_S \rangle = (-1)^{S-1} \langle 1/2 1/2 m_2' m_1' | 1/2 1/2 S M_S \rangle$$

Podemos re-escrever o produto dos CG como

$$\frac{1}{2} \langle ll m_1 m_2 | ll L M_L \rangle \langle 1/2 1/2 m_1' m_2' | 1/2 1/2 S M_S \rangle +$$

$$\frac{1}{2} (-1)^{L-2l+S-1} \langle ll m_2 m_1 | ll L M_L \rangle \langle 1/2 1/2 m_2' m_1' | 1/2 1/2 S M_S \rangle$$

No segundo termo trocamos  $m_1 \leftrightarrow m_2$ ,  $m_1' \leftrightarrow m_2'$  na soma e comutamos os dois operadores  $a^+$  o resultado e'

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} \left[ 1 - (-1)^{L-2l+S-1} \right] \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_1' m_2'}} \langle ll m_1 m_2 | ll L M_L \rangle \langle 1/2 1/2 m_1' m_2' | 1/2 1/2 S M_S \rangle$$

$$* a_{n l m_2 m_2}^+ a_{n l m_1 m_1}^+ |0\rangle$$

$\rightarrow = [1 + (-1)^{L+S}]$ , pois  $2l$  e' par.

Assim  $L+S$  deve ser par, caso contrario  $|\Psi^{(2)}\rangle = 0$ .

No Hélio, o estado fundamental é  $(1s)^2$ ;

(122)

$l_1 = l_2 = 0 \rightarrow L = M_L = 0$ , como  $L+S$  é par e  $S=0$  em 1, temo que ter  $S = M_S = 0 \Rightarrow$  SINGLETTO. Como  $m_1 + m_2 = M_S = 0$ , o estado é

$$|\Psi_{1010}^{(2)}(0000)\rangle = a_{100, -\frac{1}{2}}^+ a_{100, +\frac{1}{2}}^+ |0\rangle \quad (\text{mostre})$$

que é Antissimétrico pela troca de spins e simétrico pela troca espacial (n.l.m.e).

Os estados excitados mais simples são da forma  $(1s)(nl)$  com  $n > 1$ . Como  $S=0$  em 1 (agora a restrição  $L+S = \text{par}$  NÃO se aplica) os estados serão do tipo singlets ou triplets:

$$\begin{cases} |\Psi_{10nl}^{(2)}(l1m1)\rangle = a_{n1m, \frac{1}{2}}^+ a_{100, \frac{1}{2}}^+ |0\rangle \\ |\Psi_{10nl}^{(2)}(l1m0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [a_{n1m, -\frac{1}{2}}^+ a_{100, \frac{1}{2}}^+ + a_{n1m, \frac{1}{2}}^+ a_{100, -\frac{1}{2}}^+] |0\rangle \\ |\Psi_{10nl}^{(2)}(l1m-1)\rangle = a_{n1m, -\frac{1}{2}}^+ a_{100, -\frac{1}{2}}^+ |0\rangle \end{cases}$$

simétricos por troca de SPIN  
ANTI-simétricos por troca de n.l.m = PARALÉLIO

$$|\Psi_{10nl}^{(2)}(l0m0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [a_{n1m, -\frac{1}{2}}^+ a_{100, \frac{1}{2}}^+ - a_{n1m, \frac{1}{2}}^+ a_{100, -\frac{1}{2}}^+] |0\rangle$$

ANTI-simétricos por troca de SPIN  
SIMÉTRICO por troca de n.l.m = ORTOGONAL

As integrais com  $V$  podem agora ser calculadas, como fizemos no cap. 1.8, pgs. 29-33.

# 5.4 - O MÉTODO HARTREE-FOCK

O método de Hartree-Fock é desenhado para calcular a energia e a função de onda do estado fundamental de um sistema de FÉRMIONS idênticos.

Como exemplo, tomamos um átomo com  $n$  elétrons. Desprezando as interações repulsivas entre os elétrons poderíamos resolver o problema e calcular as energias  $E_i$  de uma partícula. A energia do estado fundamental seria

$$\sum_{i=1}^n E_i$$

Para ter um cálculo melhor temos que incluir as interações. Vamos supor que temos uma base alternativa, dada por operadores  $b_i^+, b_i$ , que de alguma forma seja melhor que a base pura de  $H_0$ . Por exemplo, podemos usar Zefetivos, como fizemos em 1.7. Nessa base a Hamiltoniana fica

$$H = \sum_{\alpha\alpha'} \langle \alpha | H_0 | \alpha' \rangle b_\alpha^+ b_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ \beta\beta'}} \langle \alpha\beta | V | \alpha'\beta' \rangle b_\alpha^+ b_\beta^+ b_{\beta'} b_{\alpha'}$$

Procuraremos agora uma outra base, ainda de uma partícula, com operadores de criação e aniquilação  $a_k^+, a_k$ , tal que

$$|\Psi_0\rangle = a_n^+ a_{n-1}^+ \dots a_2^+ a_1^+ |0\rangle = \text{ESTADO FUNDAMENTAL}$$

e que

$$\delta \left( \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \right) = 0$$

É claro que o estado fundamental real pode ser mais complicado e não possa ser escrito em termos de funções de uma partícula. No entanto, o método variacional permite encontrar a melhor base dessa forma.

Nessa base a Hamiltoniana fica

$$H = \sum_{i,e} \langle e | H_0 | e \rangle a_i^\dagger a_e + \frac{1}{2} \sum_{\substack{qr \\ st}} \langle qr | V | ts \rangle a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_t.$$

Se  $|\Psi_0\rangle$  é o estado fundamental e

$k =$  índice de um estado ocupado  $= 1, 2, \dots, n$   
 $j =$  índice de um estado desocupado  $= n+1, n+2, \dots$

então  $a_j^\dagger a_k |\Psi_0\rangle =$  estado excitado. Se a base de estados gerada pelos  $a_k^\dagger$  é ótima, então bases geradas por pequenas variações  $a_k^\dagger + \delta a_k^\dagger$  devem produzir  $|\delta\Psi_0\rangle$  tal que a variação do valor médio de  $H$  seja nula.

Escrevemos

$$\delta a_k^\dagger = \sum_{j=n+1}^{\infty} a_j^\dagger (\epsilon_{jk}) \quad , \quad |\epsilon_{jk}| \ll 1.$$

As variações induzidas em  $|\Psi_0\rangle$  devem ser da forma

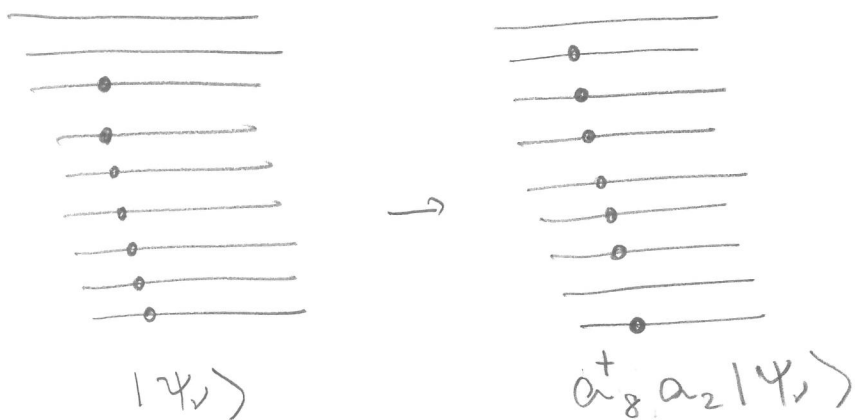
$$|\delta\Psi_{jk}\rangle = \epsilon_{jk} a_j^\dagger a_k |\Psi_0\rangle$$

ou

$$\langle \delta\Psi_{jk} | = \epsilon_{jk}^* \langle \Psi_0 | a_k^\dagger a_j$$

# Esquematicamente temos

(125)



Variando  $k$  sobre os índices ocupados ( $k=1, 2, \dots, n$ ) e  $j$  sobre os NÃO-ocupados ( $j=n+1, n+2, \dots$ ) geramos as variações.

Note que, necessariamente,

$$\langle \delta \Psi_v | \Psi_v \rangle = 0$$

Como  $\delta$  é hermitiano, a condição variacional no final da página 123 implica que

$$\langle \delta \Psi_v | \delta | \Psi_v \rangle = 0$$

ou, explicitamente, para  $k$  e  $j$  fixos,

$$\sum_{i, l} \langle \delta i | l \rangle \langle \Psi_v | a_k^+ a_j a_i^+ a_l | \Psi_v \rangle +$$

$$\frac{1}{2} \sum_{qrst} \langle qr | l \rangle \langle \Psi_v | a_k^+ a_j a_q^+ a_r^+ a_s a_t | \Psi_v \rangle = 0$$

No primeiro termo  $l=k$  e  $i=j$ , para destruímos exatamente 1 partícula e seu criado ( $k$ ) e criamos uma partícula para ser destruída ( $j$ ). Veja que  $a_k^+ a_j a_i^+ a_l = a_k^+ a_j a_j^+ a_k = a_k^+ a_k a_j a_j^+$ .

Da mesma forma, no segundo termo devemos ter

$$\begin{aligned}
 & - t=k, q=j \quad ; \quad t=k, r=j \\
 & - s=k, r=j \quad ; \quad s=k, q=j
 \end{aligned}$$

Nos primeiros casos temo

$$\begin{aligned}
 & a_k^\dagger a_j a_j^\dagger a_r^\dagger a_s a_k = \delta_{jk} e \quad r=s = \text{ocupados} \\
 & = a_k^\dagger a_k a_j a_j^\dagger a_s a_s + a_k^\dagger a_k a_j a_j^\dagger \delta_{ks}
 \end{aligned}$$

$$a_k^\dagger a_j a_q^\dagger a_j^\dagger a_s a_k \quad , \quad q=s = \text{ocupado}$$

$$= a_k^\dagger a_j a_s^\dagger a_j^\dagger a_s a_{k_s} = -a_k^\dagger a_k a_j a_j^\dagger a_s^\dagger a_s - a_k^\dagger a_k a_j a_j^\dagger \delta_{ks}$$

Nos segundo caso

$$a_k^\dagger a_j a_q^\dagger a_j^\dagger a_r a_t \quad , \quad q=t = \text{ocupado}$$

$$= a_k^\dagger a_j a_t^\dagger a_j^\dagger a_k a_t = a_k^\dagger a_k a_j a_j^\dagger a_t^\dagger a_t + a_k^\dagger a_k a_j a_j^\dagger \delta_{kt}$$

$$a_k^\dagger a_j a_j^\dagger a_r^\dagger a_k a_t \quad , \quad r=t = \text{ocupado}$$

$$= -a_k^\dagger a_k a_j a_j^\dagger a_t^\dagger a_t - a_k^\dagger a_k a_j a_j^\dagger \delta_{kt}$$

Os termos com as deltas se cancelam e obtemos

$$\begin{aligned}
 \langle J | H_0 | K \rangle & + \frac{1}{2} \sum_s \left[ \langle js | V | sk \rangle - \langle sj | V | sk \rangle \right] \\
 & + \frac{1}{2} \sum_t \left[ \langle tj | V | kt \rangle - \langle jt | V | kt \rangle \right] = 0
 \end{aligned}$$

$$\langle j | H_0 | k \rangle + \sum_{t=1}^n \left[ \langle j t | V | k t \rangle - \langle j t | V | k t \rangle \right] = 0$$

onde a soma sobre  $t$  é APENAS sobre estados ocupados. Os estados  $|i\rangle$  são desconhecidos e vamos agora calculá-los com um truque. Definimos o Hamiltoniano de Hartree-Fock tal

que

$$H_{HF} |m\rangle = H_0 |m\rangle + \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{t=1}^n \left[ \langle p t | V | m t \rangle - \langle p t | V | t m \rangle \right] |p\rangle$$

$$\equiv \epsilon_m |m\rangle$$

Assim os estados  $|m\rangle$  são auto-estados de  $H_{HF}$ . Além disso, com  $\langle j | k \rangle = 0$  (estados ocupados são ortogonais aos não ocupados), obtemos

$$\langle j | H_{HF} | k \rangle = \epsilon_k \langle j | k \rangle = 0 \Rightarrow$$

$$\langle j | H_0 | k \rangle + \sum_{t=1}^n \left[ \langle j t | V | k t \rangle - \langle j t | V | t k \rangle \right] = 0$$

que é a equação que queremos resolver.

Podemos ainda ver que:

$$\langle m | H_{HF} | m \rangle = \epsilon_m = \langle m | H_0 | m \rangle + \sum_{t=1}^n \left[ \langle m t | V | m t \rangle - \langle m t | V | t m \rangle \right]$$

e que a energia do estado fundamental será dada, nesta aproximação, por

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_{i,j,e} \langle i | H_0 | e \rangle \langle \Psi_0 | a_i^\dagger a_e | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{qrst} \langle q r | V | t s \rangle \langle \Psi_0 | a_q^\dagger a_r^\dagger a_s a_t | \Psi_0 \rangle.$$

Como  $|\Psi_0\rangle =$  fundamental,  $i, s$  e  $t$  devem corresponder a estados ocupados, e  $\dagger$  a  $t' n$ :

$$= \sum_{k=1}^n \langle k | H_0 | k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k, l=1}^n \left[ \langle l k | V | l k \rangle - \langle l k | V | k l \rangle \right] \quad (128)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \langle k | H_0 | k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \left[ \langle k | H_0 | k \rangle + \sum_{l=1}^n (\langle l k | V | l k \rangle - \langle l k | V | k l \rangle) \right]$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \left[ \langle k | H_0 | k \rangle + \epsilon_k \right] \quad \text{ou}$$

$$E_V = \sum_{k=1}^n \epsilon_k - \frac{1}{2} \sum_{k, l} \left[ \langle l k | V | l k \rangle - \langle l k | V | k l \rangle \right]$$

Portanto,  $E_V$  NÃO é apenas a soma das  $n$  energias de uma partícula e contém correções importantes devidas à interação.

○ Cálculo dos estados de uma partícula  $|m\rangle$  e suas energias  $E_m$  se reduzem a um problema de auto-valor  $H_{HF} |m\rangle = E_m |m\rangle$  para o Hamiltoniano efetivo  $H_{HF}$ . O problema é que os elementos de matriz de  $H_{HF}$  envolvem  $\langle p l | V | m t \rangle$  e seu termo de troca, que só podem ser calculados se os estados já forem conhecidos. Esse problema é resolvido com um procedimento iterativo auto-consistente:

- começa-se com um base conhecida, gerada por operadores de criação  $b_k^\dagger$  (veja pag. 123). Nessa base é possível escrever a matriz de  $H_{HF}$ . Essa matriz é da forma

$$\langle m' | H_{HF} | m \rangle, \quad m, m' = 1, \dots, n$$

e corresponde a um problema de uma única partícula.

Em particular temos que calcular  $\langle p l | V | m t \rangle$ .



- Os auto-vectores obtidos,  $|m\rangle_{\perp}$  são

Agora usados para re-calcular  $\langle p_t | V | m_t \rangle_{\perp}$  e

A nova matriz

$$\langle m' | H_{HF} | m \rangle_{\perp}$$

- Se  $\langle p_t | V | m_t \rangle_{\perp} \approx \langle p_t | V | m_t \rangle_0$  os auto-estados  $|m\rangle_{\perp}$  são as soluções procuradas. Se não,

diagonalizamos novamente  $H_{HF}$  para obter  $|m\rangle_2$ .

Comparamos  $\langle p_t | V | m_t \rangle_2$  com  $\langle p_t | V | m_t \rangle_1$  e procedemos até que esses elementos sejam iguais.

Como exemplo consideramos um átomo de  $n$  elétrons, de

forma que

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

e

$$V(r\sigma, r'\sigma') = \frac{e^2}{|r-r'|}$$

com

$$\langle r\sigma | m \rangle = \psi_m(r\sigma)$$

Nesse caso obtemos

$\langle p_t | V | m_t \rangle_{\perp} = \langle p_t | V | m_t \rangle_0$  e os auto-estados  $|m\rangle_{\perp}$  são as soluções procuradas.

e as equações de Hartree-Fock ficam

(13)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_m(r, \sigma) - \frac{Ze^2}{r} \Psi_m(r, \sigma) + e^2 \sum_{t=1}^n \sum_{\sigma'} \int d^3r' \frac{\Psi_t^*(r', \sigma')}{|r-r'|} \Psi_t(r', \sigma') \Psi_m(r, \sigma) - e^2 \sum_{t=1}^n \sum_{\sigma'} \int d^3r' \frac{\Psi_t^*(r', \sigma')}{|r-r'|} \Psi_m(r', \sigma') \Psi_t(r, \sigma) = \epsilon_m \Psi_m(r, \sigma)$$

Podemos calcular as integrais trocando  $\Psi_t(r', \sigma') \rightarrow \Psi_t^0(r', \sigma')$ , soluções de  $H_0$ , para iniciar o processo. Chamando

$$\sum_t \sum_{\sigma'} \int d^3r' \frac{\Psi_t^{0*}(r', \sigma')}{|r-r'|} \Psi_t^0(r', \sigma') = f(r)$$

$$\sum_{\sigma'} \int d^3r' \frac{\Psi_t^{0*}(r', \sigma')}{|r-r'|} \Psi_m^0(r', \sigma') = g_{tm}(r)$$

obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_m(r, \sigma) - \frac{Ze^2}{r} \Psi_m(r, \sigma) + e^2 f(r) \Psi_m(r, \sigma) - e^2 \sum_{t=1}^n g_{tm}(r) \Psi_t(r, \sigma) = \epsilon_m \Psi_m(r, \sigma)$$

Uma vez resolvida, recalcule  $f(r)$  e  $g_{tm}(r)$ , iterando-se o procedimento.

Exercício: Obtenha a equação no topo da página.

## Solução:

(130)

$$\langle ir | H_0 | m \rangle + \sum_{t=1}^n \sum_{p=1}^{\infty} \left[ \langle pt | V | mt \rangle - \langle pt | V | tm \rangle \right] \langle ir | p \rangle = \epsilon_m \langle ir | m \rangle$$

Os termos mais complicados são os que envolvem a soma sobre  $p$ .

Vamos calcular o primeiro:

$$\sum_p \langle ir | p \rangle \langle pt | V | mt \rangle = \sum_p \int d^3r' d^3r'' \langle pt | ir' r'' \rangle \langle ir' r'' | V | mt \rangle \langle ir | p \rangle$$

$$= \sum_p \int d^3r' d^3r'' \psi_p^*(ir') \psi_t^*(ir'') \frac{e^2}{|ir' - ir''|} \psi_m(ir') \psi_t(ir'') \psi_p(ir)$$

Usando a relação de fechamento  $\sum_{p=1}^{\infty} \psi_p^*(ir') \psi_p(ir) = \delta(ir - ir')$  obtemos

$$= \int d^3r'' \psi_t^*(ir'') \frac{e^2}{|ir - ir''|} \psi_t(ir'') \psi_m(ir)$$

Idem e/ o segundo termo. Por simplicidade omitimos a soma sobre  $\sigma$ 's.

Muitas vezes é necessário descrever um sistema quântico como um conjunto (ensemble) de sistemas NÃO idênticos. Nesse conjunto o estado  $|d_i\rangle$  aparece com probabilidade  $w_i \geq 0$ . O valor médio de um observável  $A$  nesse sistema é dado por

$$\langle A \rangle = \sum_i w_i \langle d_i | A | d_i \rangle = \text{tr}(\rho A)$$

onde o operador densidade é

$$\rho \equiv \sum w_i |d_i\rangle \langle d_i| \quad \text{com}$$

$$\text{tr}(\rho) = \sum_i w_i = 1.$$

Vamos agora determinar  $\rho$  para um ensemble de partículas idênticas NÃO-interagentes em equilíbrio térmico. Para isso definimos a entropia do ensemble (veja SAKURAI, 3.4 e notas de aula de FI-001) como

$$S = -k \text{tr}(\rho \ln \rho) = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

onde  $p_i$  são os autovalores de  $\rho$ .

O ensemble grand-canônico é tal que maximiza  $S$  mantendo os seguintes vínculos constantes:

$$\langle N \rangle = \text{tr}(\rho N) = N$$

$$\langle H \rangle = \text{tr}(\rho H) = E$$

$$\text{tr}(\rho) = 1$$

O cálculo é feito com multiplicadores de Lagrange. (13)

Impomos que

$$\delta [S - k\alpha \langle N \rangle - k\beta \langle \mathcal{H} \rangle] = 0$$

onde a constante de Boltzmann  $k$  é incluída por conveniência

Obtemos, fazendo  $p \rightarrow p + \delta p$ ,

$$- \text{tr} [\delta p \ln p + \delta p] - \alpha \text{tr} (\delta p N) - \beta \text{tr} (\delta p \mathcal{H}) = 0$$

ou

$$\text{tr} [\delta p (\ln p + \alpha N + \beta \mathcal{H})] = 0$$

pois  $\text{tr}(\delta p) = 0$ . Pela mesma razão o termo entre parêntesis deve ser uma constante, que chamamos de  $-\ln Z$ :

$$\ln p + \alpha N + \beta \mathcal{H} = -\ln Z$$

e

$$p = \frac{e^{-\beta \mathcal{H} - \alpha N}}{Z} \quad ; \quad Z = \text{tr} (e^{-\beta \mathcal{H} - \alpha N})$$

pela normalização. Os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  devem ser determinados a partir dos vínculos  $\langle N \rangle = n$  e  $\langle \mathcal{H} \rangle = E$ . Ao invés disso é mais conveniente re-definir

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad ; \quad T = \text{temperatura}$$

$$\alpha = -k/kT \quad ; \quad \mu = \text{potencial químico.}$$

Assim,

$$p = \frac{e^{-(\mathcal{H} + \mu N)/kT}}{Z}$$

Para esse  $f$  de equilíbrio podemos calcular  $S$ : (13)

$$\ln p = -\ln Z - \beta \mathcal{H} + \beta \mu N$$

$$S = -k \text{tr}(\rho \ln \rho) = -k \text{tr}[-\beta \ln Z - \beta \mathcal{H} + \beta \mu N]$$

$$= k \ln Z + \frac{1}{T} E - \frac{\mu}{T} N, \text{ ou, multiplicando por } T$$

$$\boxed{-\frac{1}{\beta} \ln Z = E - TS - \mu N}$$

Para um sistema de partículas idênticas NÃO-integeras

$$\mathcal{H} = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i = \sum_i \epsilon_i N_i$$

$$N = \sum_i N_i$$

$$[\mathcal{H}, N] = 0.$$

Podemos calcular os números de ocupação médias  $\langle N_i \rangle$ . Para

isso é conveniente definir

$$U = e^{-\alpha N - \beta \mathcal{H}}; \quad U^{-1} = e^{\alpha N + \beta \mathcal{H}}; \quad \text{tr } U = Z.$$

$$\langle N_i \rangle = \langle a_i^\dagger a_i \rangle = \frac{1}{Z} \text{tr}(U a_i^\dagger a_i).$$

Transformamos esta expressão usando

$$[a_i^\dagger, N] = [a_i^\dagger, a_i^\dagger a_i] = -a_i^\dagger$$

$$[a_i^\dagger, \mathcal{H}] = -\epsilon_i a_i^\dagger$$

$$[a_i^\dagger, -\alpha N - \beta \mathcal{H}] = +(\alpha + \beta \epsilon_i) a_i^\dagger$$

Além disso,

$$e^A B e^{-A} = e^{[A, B]} B \quad \text{se} \quad [A, B] = \mu B$$

Então

$$U a_i^\dagger a_i = U a_i^\dagger U^{-1} U a_i = e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} a_i^\dagger U a_i$$

(136)

e como o traço é cíclico,

$$\begin{aligned} \langle N_i \rangle &= \frac{1}{Z} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \text{tr}(U a_i a_i^\dagger) \\ &= \frac{1}{Z} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \text{tr}[U(\pm a_i^\dagger a_i + 1)] \quad \text{p/ bosons / fermions} \\ &= \pm e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \langle N_i \rangle + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_i)} \end{aligned}$$

de onde vem

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \pm 1}$$

A distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$\langle N_i \rangle = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

é obtida se  $\langle N_i \rangle \ll 1$ , i.e., baixas densidades em altas temperaturas.

Exercício : mostre que

(134)

$$\frac{\langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2}{\langle N_i \rangle^2} = \frac{1}{\langle N_i \rangle} \pm 1$$

SOLUÇÃO :

$$\langle N_i^2 \rangle = \frac{1}{2} \text{tr}(U N_i M_i) \quad . \quad \text{Definindo } f_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

$$U N_i M_i = U a_i^\dagger U^{-1} U a_i a_i^\dagger a_i = f_i a_i^\dagger U a_i a_i^\dagger a_i$$

$$\begin{aligned} \text{tr}(U N_i M_i) &= f_i \text{tr}[U a_i a_i^\dagger a_i a_i^\dagger] \\ &= f_i \text{tr}[U (\pm e_i^\dagger a_i + 1) (\pm a_i^\dagger a_i + 1)] \quad e \end{aligned}$$

$$\langle N_i^2 \rangle = \frac{f_i}{2} \text{tr}[U (N_i M_i + 1 \pm 2 N_i)] = f_i [\langle N_i^2 \rangle + 1 \pm 2 \langle N_i \rangle]$$

Assim

$$\begin{aligned} \langle N_i^2 \rangle &= \frac{f_i}{1-f_i} (1 \pm 2 \langle N_i \rangle) \quad ; \quad \langle N_i \rangle = \frac{f_i}{1 \mp f_i} = \frac{1}{f_i^{-1} \mp 1} \\ &= \frac{1}{f_i^{-1} - 1} (1 \pm 2 \langle N_i \rangle) \end{aligned}$$

e

$$\frac{\langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2}{\langle N_i \rangle^2} = \frac{(f_i^{-1} \mp 1)^2}{f_i^{-1} - 1} \left( 1 \pm \frac{2}{f_i^{-1} \mp 1} \right) - 1$$

$$= \frac{1}{f_i^{-1} - 1} \left[ (f_i^{-1} \mp 1)^2 \pm 2(f_i^{-1} \mp 1) \right] - 1$$

$$= \frac{1}{f_i^{-1} - 1} \left[ f_i^{-2} + 1 \mp 2/f_i^{-1} \pm 2f_i^{-1} - 2 \right] - 1 = \frac{f_i^{-2} - 1}{f_i^{-1} - 1} - 1$$

$$= f_i^{-1} + 1 - 1 = f_i^{-1} = (f_i^{-1} \mp 1) \pm 1$$

$$= \frac{1}{\langle N_i \rangle} \pm 1 = e^{\alpha + \beta \epsilon_i}$$