

UMA INTRODUÇÃO À TEORIA QUÂNTICA DE MUITAS PARTÍCULAS
APLICADA À FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO

José Antônio Trindade Borges da Costa

Departamento de Física. Centro de Ciências Naturais e Exatas.UFSM.
Santa Maria,RS.

RESUMO

Alguns conceitos e ferramentas matemáticas fundamentais da teoria quântica de sistemas de muitas partículas, indispensáveis ao estudo da física do estado sólido são apresentados. Entre os conceitos, destacam-se os de excitações coletivas e quasi-partículas. No que se refere às ferramentas matemáticas, a Mecânica Quântica é apresentada na sua formulação geral, independente de representação, e o problema de muitas partículas é considerado na representação de número de ocupação ou segunda quantização. Finalmente, como uma aplicação, a interação entre elétrons e as vibrações de uma rede cristalina, descritas em termos de excitações elementares de ondas coletivas, ou fonons, é expressa e discutida dentro deste esquema.

SUMMARY

Borges da Costa, J.A.T., 1990. An introduction to the quantum theory of many particles applied to solid state physics. *Ciência e Natura*, 14: 35-45, 1992.

Some fundamental concepts and mathematical tools of the quantum theory of many-particle systems, which are indispensable to the study of solid state physics, are presented. The concepts of collective excitations and quasi-particles are stressed. Concerning the mathematical tools, Quantum Mechanics is presented in its general, representation independent, formalism. The many-particle problem is approached in the occupation number representation, or second quantization. Finally, as an application, the interaction between electrons and the vibrations of a crystal lattice, described in terms of elementary excitations of collective waves, i.e., phonons, is expressed and discussed within this framework.

INTRODUÇÃO

Os sólidos são compostos por um grande número de átomos mantidos em torno de posições de equilíbrio determinadas por ligações químicas de natureza variada. A Física do Estado Sólido refere-se àquelas propriedades físicas que resultam de uma ação coletiva deste sistema de muitas partículas, a saber: a condutividade elétrica, a susceptibilidade magnética, o calor específico, as transições de fase etc.

Uma descrição teórica das propriedades dos sólidos requer, portanto, o uso de métodos apropriados ao tratamento de sistemas de muitos corpos. Assim os métodos abstratos da Teoria Quântica de Campos (matriz densidade, funções de Green, teoria de espalhamento, diagramas de Feynmann etc.) foram crescentemente utilizados nesta grande área da física durante as últimas décadas.

Não é possível no entanto, mesmo a nível introdutório, abordar em tão pouco espaço toda a variedade de aproximações e métodos matemáticos empregados. Por isso vamos nos restringir a alguns conceitos e ferramentas matemáticas fundamentais da teoria quântica de muitas partículas que são indispensáveis ao estudo da Física do Estado Sólido. Em especial os conceitos de excitações coletivas e quasi-partículas têm ocupado o cenário da área de tal forma que muitos de seus ramos podem ser entendidos a partir de uma particular interação entre estas.

A descrição das excitações elementares em Mecânica Quântica, que é a teoria que busca descrever os fenômenos físicos em escala atômica e subatômica¹, torna-se muito mais clara quando se emprega a chamada representação de número de ocupação, também conhecida como segunda quantização. Na verdade, esta abordagem tornou-se tão largamente empre-

gada que quase todos os livros de teoria quântica dos sólidos incluem, quando não um capítulo, pelo menos um apêndice que trata da sua apresentação. Não é por outro motivo que nosso objetivo essencial aqui é familiarizar o leitor com a notação e o significado da segunda quantização.

As seções seguintes não constituem de nenhum modo uma abordagem nova aos conceitos acima mencionados mas apenas uma compilação resumida da forma como são enunciados nos livros texto da área. Primeiramente introduzimos as noções de excitações coletivas e quasi-partículas (segundo, principalmente, Madelung² e Taylor³). Em seguida fazemos uma breve apresentação (que segue aproximadamente Messiah⁴) da formulação da Mecânica Quântica na notação de Dirac⁵, que trata os estados do sistema como vetores em um espaço abstrato, e as variáveis dinâmicas como operadores que atuam sobre este espaço. A partir daí torna-se imediata a introdução das idéias relativas à segunda quantização de sistemas de muitas partículas (dentro do espírito de uma abordagem sem grandes preocupações formais como a de Taylor³ - como referências complementares citamos Fetter & Walecka⁶ e Merzbacher⁷). Esta, por sua vez, vai acompanhada de uma discussão das propriedades estatísticas das partículas (todos os livros que abordam a Estatística Quântica tratam das diferenças entre bósons e férmions - ver por exemplo Alonso & Finn⁸). Finalmente, como um exemplo de aplicação, discutiremos o problema da interação entre elétrons e fônons, que preparam o caminho para a compreensão de fenômenos como a ocorrência de supercondutividade em metais.

EXCITAÇÕES COLETIVAS E QUASI-PARTÍCULAS

Um dos exemplos mais simples de movimento coletivo refere-se às vibrações de uma cadeia de elementos de massa conectados por molas. O estudo do comportamento deste sistema é ilustrativo e de fato constitui-se na primeira aproximação para o estudo dos movimentos atômicos em um sólido. Para descrever os complicados modos de oscilação deste sistema, as equações de movimento são escritas em termos de um conjunto de coordenadas generalizadas, as *coordenadas normais*, escolhidas de forma que cada uma execute um movimento de oscilação independente das demais. A solução do problema pode ser, então, expressa como uma combinação linear de ondas, de frequência e comprimento de onda bem definidos, que se propagam por toda a cadeia.

Em se tratando de partículas que obedecem às leis da Mecânica Quântica, como é o caso dos íons de uma rede cristalina, um modo de oscilação só pode absorver ou emitir energia em quantidades finitas elementares ou quanta. Aos quanta de excitação das vibrações de uma rede cristalina chamamos *fonons*. Um fonon é o análogo quântico de uma onda que se propaga em uma cadeia de massas pontuais. Um fonon de frequência angular ω transporta uma quantidade de energia $\hbar\omega$ (onde \hbar é a constante de Planck, $\hbar = 6,624 \times 10^{-34}$ J.s, dividida por 2π). Uma onda clássica de grande amplitude corresponde à situação quântica em que há muitos fonons presentes em um modo de oscilação.

Uma coleção de fonons guarda alguma similaridade com um gás de partículas: quando duas partículas colidem o momentum total é conservado ao passo que quando dois fonons interagem o vetor de onda é conservado num certo sentido que incorpora as propriedades periódicas da rede cristalina. Por essa razão os fonons são algumas vezes chamados de quasi-partículas. Seguindo a maioria dos autores, preferimos aqui reservar essa nomenclatura para outro tipo de interação coletiva que descreveremos a seguir.

Consideremos agora o caso de uma partícula carregada (um elétron, por exemplo) que se move em um gás de partículas igualmente carregadas. Obviamente, a repulsão coulombiana impede que consideremos o movimento da partícula que estamos seguindo independente do movimento das demais. Isto seria desejável já que, neste caso, o problema de muitas partículas interagentes seria equivalente à solução de muitos problemas de uma única partícula que, no entanto, seriam mais simples e idênticos, o que significa que bastaria resolver apenas uma das equações de movimento resultantes. Assim, de maneira análoga ao tratamento dado para as oscilações de rede, onde se abandona a observação do movimento dos íons individuais para se adotar um ponto de vista que destaca os movimentos da rede como um todo, escolhendo coordenadas que executam movimentos independentes, mas que

contém a informação sobre as interações entre as diversas partes do sistema, também aqui se pode encontrar uma solução deixando de lado a tentativa de acompanhar a partícula *real* e criando uma partícula *virtual*, uma *quasi-partícula*, cuja dinâmica seja independente das demais mas cujo comportamento exiba o resultado das interações do sistema.

Um modelo apropriado para solucionar o problema em questão seria, por exemplo, considerar o movimento de uma quasi-partícula livre de interações que estaria constituída pela partícula original mais uma nuvem circundante de carga elétrica de sinal oposto ao das partículas que compõem o gás. O efeito das demais partículas sobre aquela que originalmente acompanhávamos estaria, então, substituído pela inércia da nuvem de cargas que ela passaria a ter que carregar.

Não há uma receita única para a composição de uma quasi-partícula. No caso de elétrons que se movem em um sólido, estes podem estar sujeitos a uma variedade muito grande de interações. Dependendo das aproximações feitas acerca dessas interações, o elétron pode aparecer na forma de diferentes quasi-partículas, estando entre elas o elétron *quasi-livre*, o elétron de Bloch, o elétron *blindado* e o elétron de Hartree-Fock.

Há inúmeras outras situações no estudo do comportamento dos sólidos em que conceitos semelhantes de excitações elementares são introduzidos. Assim surgem, por exemplo, os *plasmons* como oscilações coletivas dos elétrons de valência em metais, os *magnons* como os quanta associados às ondas de spin e os *excitons* como excitações dos elétrons de valência em semicondutores.

A FORMULAÇÃO GENERALIZADA DA MECÂNICA QUÂNTICA

A unificação das diversas representações possíveis da Mecânica Quântica, entre as quais se destacam a Mecânica Ondulatória de Schrödinger e a Mecânica Matricial de Heisenberg, Born e Jordan¹, ambas de 1925, é feita pela estrutura matemática dos Espaços Vetoriais Lineares. Qualquer livro de Álgebra Linear pode ser usado para introduzir o leitor nas propriedades desta estrutura matemática. Uma visão mais aprofundada e apropriada à aplicação em questão pode ser encontrada em Friedman⁹. O princípio fundamental dessa formulação é o princípio da superposição dos estados de acordo com o qual os possíveis estados dinâmicos de um sistema quantizado possuem a seguinte propriedade característica de qualquer onda em geral: os estados podem ser superpostos linearmente e, consequentemente, representados como vetores em um certo espaço linear. Da mesma forma, a cada variável dinâmica está associado um operador linear neste espaço.

O vetor que representa um estado dinâmico do sistema é chamado de *ket* e representado pelo símbolo $| \rangle$. Para distinguir os kets entre si inserem-se letras que podem assumir, dependendo do caso, valores discretos ou contínuos. Assim, o ket u é denotado por $|u \rangle$. Os kets formam um espaço vetorial linear: qualquer combinação linear de kets (estados dinâmicos) é também um ket (estado dinâmico).

Neste ponto cabe introduzir algumas propriedades fundamentais dos Espaços Vetoriais Lineares. Diz-se que os vetores de um dado conjunto são *linearmente independentes* se nenhum deles pode ser expresso uma combinação linear dos demais. O espaço vetorial é dito de dimensão n se puder conter no máximo n vetores linearmente independentes. Então, tomando neste espaço um conjunto de n vetores linearmente independentes (conhecido como *base*) qualquer vetor pode ser expresso como uma combinação linear dos vetores deste conjunto. Se não há limite para o número de vetores linearmente independentes do espaço então diz-se que este tem um número infinito de dimensões.

A fim de introduzir uma métrica no espaço dos kets, supõe-se, como é usual em Álgebra Linear, que exista uma correspondência biunívoca entre os vetores deste espaço e aqueles de um espaço dual, cujos elementos são conhecidos como *bras* e representados pelo símbolo $\langle |$. O produto escalar do ket $|u \rangle$ pelo ket $|v \rangle$ é definido como o número (em geral complexo) $\langle u|v \rangle$ que é um particular valor da função linear, $v(|u \rangle)$, associada ao bra conjugado a $|v \rangle$.

Tomemos como exemplo o caso das funções de onda que correspondem às soluções da equação de Schrödinger independente do tempo para o átomo de hidrogênio¹, $\Psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi)$,

ou simplesmente, $\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r})$, conhecidos em Química como orbitais atômicos. O estado dinâmico do sistema está completamente caracterizado pelos números quânticos n, ℓ, m e o ket correspondente pode ser denotado por $|n, \ell, m\rangle$. Na linguagem desta formulação geral da Mecânica Quântica, as funções complexas $\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r})$ nada mais são do que a *representação de posição*, \vec{r} , do vetor abstrato correspondente ao estado do sistema na base $|\vec{r}\rangle$, onde $|\vec{r}\rangle$ são os estados nos quais a posição é bem determinada.

Em analogia com o espaço Euclidiano tridimensional, onde a terna ordenada (x, y, z) representa um ponto no espaço, $|r\rangle$, dada a base normalizada $|i\rangle, |j\rangle, |k\rangle$, onde $x = \langle i|r\rangle, y = \langle j|r\rangle, z = \langle k|r\rangle$, a função de onda $\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r})$ pode ser vista como um conjunto infinito inumerável de números complexos (a função Ψ associa um número complexo a cada valor de \vec{r}) que representa o ket $|n, \ell, m\rangle$ na base $|\vec{r}\rangle$, isto é, $\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = \langle \vec{r}|n, \ell, m\rangle$.

O espaço vetorial de infinitas dimensões formado pelas funções de onda é conhecido como *espaço de Hilbert* (para uma definição mais precisa ver Friedman⁹). O produto escalar de dois vetores (funções) neste espaço é definido como

$$\langle v|u\rangle = \int v^*(\vec{r})u(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (1)$$

ou, pelas considerações feitas no parágrafo anterior

$$\langle v|u\rangle = \int \langle v|\vec{r}\rangle\langle \vec{r}|u\rangle d^3\vec{r} \quad (2)$$

Olhando atentamente para a equação (2) pode-se notar que os dois lados da igualdade tornam-se idênticos se removermos, do lado direito, todo o conjunto de símbolos $\int |\vec{r}\rangle\langle \vec{r}|d^3\vec{r}$. Este representa, de fato, um operador constituído pelo somatório de um infinito inumerável (integral) de díadas $|\vec{r}\rangle\langle \vec{r}|$. Uma *díada* é o operador formado pela justaposição de dois vetores. Quando a díada é formada por um par de vetores normalizados, como é o caso dos kets da base de posição que estamos analisando, o resultado da operação desta díada sobre um vetor qualquer $|u\rangle$, do espaço (operação multiplicação escalar pelo vetor) é a componente de $|u\rangle$ ao longo de $|\vec{r}\rangle$. A díada funciona então como um projetor. Agora, se forem somadas as componentes de um vetor sobre toda uma base, o vetor original é recuperado, isto é,

$$|u\rangle = \int |\vec{r}\rangle\langle \vec{r}|u\rangle d^3\vec{r}. \quad (3)$$

É neste sentido que se escreve

$$\int |\vec{r}\rangle\langle \vec{r}|d^3\vec{r} = \mathbf{I} \quad (4)$$

onde \mathbf{I} é o operador identidade, isto é, $\mathbf{I}|u\rangle = |u\rangle$.

A equação (4) é conhecida como *relação de clausura*. Nos casos em que os vetores da base são enumeráveis, a integral do lado esquerdo é substituída por um somatório. Qualquer conjunto de vetores que satisfaz a relação de clausura é dito *completo*. Em vista da equação (4) o lado direito da equação (2) indica apenas qual a representação, isto é, qual a base, a ser empregada no cálculo do produto escalar. Como este produto não depende da particular escolha da base, para muitas finalidades podemos simplesmente omiti-la da notação e manipular diretamente os vetores abstratos empregando os e kets de Dirac que formam produtos escalares na forma de *brackets*.

Na formulação geral, os observáveis físicos são representados como operadores lineares. O resultado da medida de um observável, Q , é obtido pela solução da equação de autovalores

$$Q|q\rangle = q|q\rangle \quad (5)$$

onde q é um número real.

Os kets $|q\rangle$ que satisfazem a equação (5) são os autovetores do operador Q , e representam os autoestados da variável dinâmica correspondente, isto é, aqueles estados do sistema físico cuja medida, Q tem como resultado um valor bem determinado, q .

O estado quântico do sistema antes de se medir Q é uma combinação linear dos seu:

autoestados. O resultado de uma medida pode ser qualquer um dos autovalores da equação (5) com uma probabilidade proporcional ao coeficiente da combinação linear que corresponde ao autoestado correspondente. É fácil demonstrar a partir daí que o valor esperado de uma medida de Q , isto é, a média sobre o resultado de várias medidas de Q realizadas sobre um conjunto muito grande de sistemas igualmente preparados, é dado por

$$\langle Q \rangle = \langle \Psi | Q | \Psi \rangle \quad (6)$$

Se existe um conjunto completo de autovetores simultâneos de dois ou mais operadores \mathbf{R} , \mathbf{S} , ..., etc. então estes são ditos compatíveis. Para este conjunto de estados quânticos é possível conhecer com precisão absoluta os valores dos observáveis físicos correspondentes. Este é o caso, por exemplo, das soluções da equação de Schrödinger do átomo de hidrogênio, cujas funções de onda $\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r})$ são auto-estados dos operadores de energia total, \mathbf{H} , momentum angular, \mathbf{L} , e orientação do momentum angular, \mathbf{L}_z , os quais são enumerados pelos índices n, ℓ e m . É fácil mostrar que operadores de observáveis compatíveis comutam, isto é,

$$[\mathbf{R}, \mathbf{S}] = \mathbf{RS} - \mathbf{SR} = 0 \quad (7)$$

e, inversamente, que operadores que comutam representam observáveis compatíveis.

Assim, observáveis representados por operadores que não comutam não têm autoestados comuns e portanto não podem ser medidos simultaneamente com precisão absoluta. Este é o caso dos observáveis posição e momentum, que guardam entre si uma relação de incerteza, e cuja regra de comutação é

$$[\mathbf{x}, \mathbf{p}] = i\hbar \quad (8)$$

Como exemplo listamos na Tabela a seguir os operadores correspondentes aos observáveis físicos posição, \vec{r} , momentum linear, \vec{p} , momentum angular, \vec{L} , e energia cinética T na representação de posição.

OBSERVÁVEL	OPERADOR
\vec{r}	\vec{r}
\vec{p}	$-i\hbar\nabla$
$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$	$-i\hbar\vec{r} \times \nabla$
$T = \vec{p}^2/2m$	$-(\hbar^2/2m)\nabla^2$

Da Mecânica Clássica sabemos que a função Hamiltoniana do sistema, H (que representa a energia total, $E = T + V$, sob certas condições), controla a dinâmica do sistema físico. Este também é o caso na Mecânica Quântica com a diferença de que aquela função é substituída pelo correspondente operador linear. A equação que controla a dinâmica quântica é escrita na formulação geral como

$$\mathbf{H}|\Psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle \quad (9)$$

A equação (9) é a própria equação de Schrödinger escrita na forma independente de representação. De fato se tomarmos $H = T + V$, e escrevermos os operadores de energia cinética e potencial bem como os estados do sistema na representação de posição conforme a Tabela obtém-se

$$\frac{-i\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (10)$$

A REPRESENTAÇÃO DE NÚMERO DE OCUPAÇÃO - SEGUNDA QUANTIZAÇÃO

A descrição quântica de um sistema de muitas partículas interagentes exige a inclusão dos potenciais de interação na equação de Schrödinger que, então, toma a forma:

$$\frac{-i\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \quad (11)$$

Em princípio a função de onda de N partículas, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$, contém toda a informação que se pode obter sobre o sistema mas, no entanto, não é possível resolver a equação (11) exatamente de forma a encontrar esta função. Assim é preciso recorrer a técnicas de aproximação que vão depender do particular aspecto do sistema que se deseja evidenciar. Entre estas destacam-se a introdução dos conceitos de excitações elementares e quasi-partículas, apresentados anteriormente, que desacoplam o problema de muitas partículas em muitos problemas de partícula única.

O conceito de segunda quantização, essencial na teoria relativística para descrever a criação e a destruição de partículas, simplifica o tratamento de sistemas não relativísticos de muitas partículas interagentes. A ideia básica que encontra suas raízes na teoria de perturbação, é reescrever os vetores de estado e os operadores que descrevem os observáveis de um sistema de muitas partículas em termos de seus análogos para o sistema constituído por uma única partícula. Esta reformulação do problema encontra sua fundamentação matemática na noção de produto tensorial de espaços vetoriais.

A hipótese básica feita para definir o espaço vetorial de estados quânticos de um sistema de N partículas idênticas é que qualquer conjunto completo de variáveis dinâmicas Q , que descreve o comportamento de uma partícula única, pode ser também empregado para N partículas da mesma espécie ainda que em presença de interações entre elas. Se os kets $|q\rangle^{(1)}$ representam os autoestados de Q da partícula 1, $|q\rangle^{(2)}$ os autoestados de Q da partícula 2 e assim por diante até N , o produto $|q\rangle^{(1)} |q\rangle^{(2)} \dots |q\rangle^{(N)}$ comutativo e distributivo em relação à soma, define o espaço vetorial dos estados do sistema formado pelas N partículas cujos vetores

$$|q^{(1)}, q^{(2)}, \dots, q^{(N)}\rangle = |q\rangle^{(1)} |q\rangle^{(2)} \dots |q\rangle^{(N)} \quad (12)$$

representam auto-estados simultâneos dos observáveis $Q^{(1)}, Q^{(2)}, \dots, Q^{(N)}$ que medem o valor da variável dinâmica Q das partículas 1, 2, ..., N , respectivamente. Dito de outra forma, o ket definido pela equação (12) representa o estado em que, as partículas 1, 2, ..., N ocupam os autoestados de partícula única de Q caracterizados, respectivamente, pelos autovalores, $q^{(1)}, q^{(2)}, \dots, q^{(N)}$. Nesta descrição, as partículas estão sendo tratadas como se fossem *distinguíveis*; isto é, pode-se diferenciar duas partículas idênticas de forma a dizer qual partícula se encontra num certo autoestado.

Antes de incluir a *indistinguíbilidade* das partículas quânticas na construção dos vetores de estado do sistema de muitas partículas, exemplifiquemos o significado da aproximação acima considerando o caso dos átomos de muitos elétrons. Estes são descritos em termos da ocupação dos orbitais atômicos, $\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r})$, que nada mais são do que estados de partícula única. A regra de "preenchimento" dos orbitais fornece o estado de energia mais baixa, ou estado fundamental, deste sistema de muitos elétrons. O primeiro elétron a entrar no orbital $1s$, tem números quânticos $q^{(1)} = \{n^{(1)}, \ell^{(1)}, m^{(1)}, m_s^{(1)}\} = \{1, 0, 0, +\frac{1}{2}\}$, onde m_s dá o estado de orientação do spin eletrônico. O segundo elétron também entra no estado $1s$, mas com orientação diferente do spin, de modo que seu conjunto de números quânticos, $q^{(2)}$, difere do anterior apenas pelo valor de m_s , que assume o valor $-\frac{1}{2}$. Analogamente, definem-se os conjuntos de números quânticos $q^{(3)}, \dots, q^{(N)}$, que caracterizam completamente o estado do átomo de muitos elétrons, $|q^{(1)}, q^{(2)}, \dots, q^{(N)}\rangle$.

Não se pode distinguir entre elétrons para dizer qual elétron ocupa determinado orbital atômico. Esta regra tem validade geral para outras partículas e sistemas quânticos, sendo estas partículas chamadas de *indistinguíveis*. Do ponto de vista de nossa descrição do sistema em termos de estados de partícula única, portanto, só se pode conhecer quantas partículas ocupam cada um dos estados.

A regra de preenchimento dos orbitais atômicos descrita acima exclui a possibilidade

de dois elétrons ocuparem um mesmo estado quântico. Este é o Princípio de Exclusão de Pauli. Entretanto há partículas e quasi-partículas que podem, simultaneamente, ocupar o mesmo estado quântico. As partículas que obedecem o Princípio de Exclusão, conhecidas como *férmions*, são descritas por funções de onda anti-simétricas, enquanto as que não são restritas por aquele Princípio, conhecidas como *bósons*, são descritas por funções de onda simétricas. A evidência experimental indica que todas as partículas fundamentais com spin semi-inteiro são férmions e todas as com spin inteiro ou nulo são bósons.

Para descrever o sistema em termos dos números de ocupação dos diversos estados de partícula única, associa-se a cada possível auto-valor, $q^{(i)}$ de \mathbf{Q} um *operador número de ocupação*, \mathbf{N}_i , cujos auto-vetores caracterizam os estados em que um número definido, n_i , de partículas fornece para a medida de \mathbf{Q} o valor $q^{(i)}$. Os autovalores de \mathbf{N}_i são os números de ocupação n_i .

O postulado fundamental para construir o espaço de vetores de estado do sistema de muitas partículas, também conhecido como Espaço de Fock, é que, neste espaço, os vetores

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = |\{n_i\}\rangle, \quad (13)$$

que associam o autovalor $q^{(1)}$ a n_1 partículas, $q^{(2)}$ a n_2 partículas etc., constituem um conjunto completo ortonormal de vetores de base do sistema de partículas idênticas, isto é,

$$\sum_i |\{n_i\}\rangle \langle \{n_i\}| = \mathbf{I} \quad (14)$$

$$\langle \{n_i\} | \{n_j\} \rangle = \delta_{i,j} \quad (15)$$

onde $\delta_{i,j} = 0$, para $i \neq j$ e $\delta_{i,j} = 1$ quando $i = j$.

O estado mais geral do sistema é formado por uma combinação linear de kets (13).

Para se representar um observável físico em segunda quantização o operador correspondente é multiplicado à esquerda e à direita por operadores identidade (o que não altera o operador original) escritos na forma da equação (14). Assim, um observável V pode ser representado por

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \left(\sum_i |\{n_i\}\rangle \langle \{n_i\}| \right) \mathbf{V} \left(\sum_j |\{n_j\}\rangle \langle \{n_j\}| \right) \\ &= \sum_{i,j} \langle \{n_i\} | \mathbf{V} | \{n_j\} \rangle |\{n_i\}\rangle \langle \{n_j\}| \\ &= \sum_{i,j} V_{i,j} |\{n_i\}\rangle \langle \{n_j\}| \end{aligned} \quad (16)$$

onde os $V_{i,j}$, $V_{i,j} = \langle \{n_i\} | \mathbf{V} | \{n_j\} \rangle$ são os *elementos de matriz* do operador \mathbf{V} .

O resultado da aplicação (produto escalar) dos operadores diádicos que aparecem sob o somatório do lado direito da equação (16) sobre os kets $|\{n_k\}\rangle$ é (de acordo com a equação (15)) zero quando $k \neq j$ e $|\{n_i\}\rangle$ quando $k = j$. Podemos, portanto, interpretar $|\{n_i\}\rangle \langle \{n_j\}|$ como removendo o sistema do estado descrito pelos números de ocupação $\{n_j\}$ e colocando-o naquele descrito pelo conjunto $\{n_i\}$.

Da forma como está representado na equação (16) o resultado da atuação do operador \mathbf{V} sobre um estado do sistema é transferir simultaneamente um certo número de partículas de alguns estados de partícula única para outros de forma que o conjunto de números de ocupação do sistema passa de $\{n_j\}$ para $\{n_i\}$.

Uma forma alternativa de se descrever esta alteração nos números de ocupação provocada por V é considerar as mudanças unitárias provocadas pela entrada ou a saída de uma partícula em cada um dos estados de partícula única que compõem o sistema. Isto é feito dentro do formalismo aqui apresentado com a introdução de operadores de *criação* e *aniquilação* de partículas. Estes devem incluir a estatística das partículas consideradas uma vez que há diferentes restrições para os possíveis valores a serem assumidos pelos números de ocupação para férmions e bósons.

Para ilustrar o modo como podem ser definidos os operadores de criação e aniquilação de partículas em segunda quantização é usual introduzir o conceito de estado de vácuo $|\{0\}\rangle$ que representa a ausência total de partículas (todos os estados de partícula única estão desocupados e, todos os n_i são nulos).

Também para este estado valem as condições definidas pela equação (15), ou seja, $\langle \{n_i\}|\{0\}\rangle = 0$ e $\langle \{0\}|\{0\}\rangle = 1$. Para simplificar a apresentação que segue, consideremos um sistema constituído por uma única partícula. O conjunto completo dos vetores de estado do Espaço de Fock que representa este sistema é

$$|0, 0, \dots, n_k = 1, \dots\rangle = |k\rangle \quad (17)$$

onde $k = 1, 2, \dots$ etc. enumera todos os possíveis estados dinâmicos da partícula.

O efeito de um potencial V sobre o estado dinâmico de uma partícula que se move sob a sua ação pode ser representado, de acordo com a equação (16), pelo operador

$$\mathbf{V} = \sum_{k,k'} V_{k,k'} |k\rangle\langle k'| \quad (18)$$

onde $V_{k,k'} = \langle k|\mathbf{V}|k'\rangle$. Agora, inserindo entre o ket e o bra do lado direito da equação (18) o número 1, escrito convenientemente na forma do produto escalar do estado de vácuo por si mesmo, isto é, $\langle \{0\}|\{0\rangle = \langle 0|0\rangle = 1$, obtém-se:

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \sum_{k,k'} V_{k,k'} |k\rangle\langle 0|0\rangle\langle k'| \\ &= \sum_{k,k'} V_{k,k'} (|k\rangle\langle 0|)(|0\rangle\langle k'|) \end{aligned} \quad (19)$$

O resultado da aplicação das díadas $|0\rangle\langle k'|$ sobre os estados $|k\rangle$ é zero quando $k \neq k'$ e $|0\rangle$ quando $k = k'$. Assim, as díadas $|0\rangle\langle k'|$ atuam sobre os estados $|k'\rangle$ transformando-os em estado de vácuo, o que equivale a dizer que a partícula considerada, que ocupava o k' -ésimo estado quântico, foi *aniquilada*! Analogamente, o resultado da aplicação das díadas $|k\rangle\langle 0|$ sobre todos os estados $|k\rangle$ é zero. No entanto, quando aplicadas sobre o estado de vácuo, $|0\rangle$, fornecem o estado $|k\rangle$. As díadas $|k\rangle\langle 0|$, portanto, atuam sobre o estado de vácuo transformando-o em um estado $|k\rangle$, o que equivale a dizer que uma partícula foi *criada* no k -ésimo estado quântico. Assim, o resultado da aplicação de $|k\rangle\langle k'|$ ou, equivalentemente (de acordo com a equação (19)), o resultado líquido da aplicação sucessiva de $|0\rangle\langle k'|$ e $|k\rangle\langle 0|$, é a transferência da partícula do estado $|k'\rangle$ para o estado $|k\rangle$ ou, na linguagem um tanto mais dramática introduzida acima, a aniquilação da partícula que se encontra no estado $|k'\rangle$ e a criação de uma partícula no estado $|k\rangle$.

Esta forma de descrever a atuação de um operador \mathbf{V} sobre os estados quânticos na representação de número de ocupação é explicitada pela identificação dos operadores diádicos, que aparecem do lado direito da equação (19) pelos seus efeitos sobre os estados quânticos do sistema. O primeiro, $|0\rangle\langle k'|$, é chamado de *operador de aniquilação* e denotado pelo símbolo $c_{k'}$, o segundo, $|k\rangle\langle 0|$, é chamado de *operador de criação* e denotado por c_k^\dagger . Introduzindo esta notação na equação (19), resulta que o operador \mathbf{V} pode ser representado na forma

$$\mathbf{V} = \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_k^\dagger c_{k'} \quad (20)$$

Se desejarmos, agora, generalizar a noção de operadores de criação e aniquilação para sistemas constituídos por mais de uma partícula, removendo a restrição imposta pela escolha de estados definidos pela equação (17), há dois pontos a considerar. Em primeiro lugar, como o único efeito da atuação destes operadores sobre um estado de muitas partículas deve ser uma alteração unitária do número de ocupação de apenas um dos estados de partícula única e existem infinitas maneiras de se ocupar os demais estados, estas devem ser levadas em conta somando-se sobre todas as combinações dos demais n_i . Em segundo, como já assinalamos, é preciso considerar a diferença entre o comportamento estatístico de férmions e bósons

restringindo, no caso dos primeiros, os valores de n_i a 0 e 1. Assim, a fim de satisfazer o Princípio de Exclusão, deve-se impedir que um operador de criação de férmions crie uma partícula em um estado já ocupado. Estas exigências são satisfeitas pelas definições que seguem.

Para um sistema de férmions, os operadores de criação, c_k^\dagger , e de aniquilação, c_k , são definidos, respectivamente, por

$$c_k^\dagger = \sum_{\{n_i\}, i \neq k} (-1)^{N_k} |n_1, n_2, \dots, n_k = 1, \dots \rangle \langle n_1, n_2, \dots, n_k = 0, \dots| \quad (21)$$

$$c_k = \sum_{\{n_i\}, i \neq k} (-1)^{N_k} |n_1, n_2, \dots, n_k = 0, \dots \rangle \langle n_1, n_2, \dots, n_k = 1, \dots| \quad (22)$$

Para um sistema de bósons, os operadores de criação, a_k^\dagger , e de aniquilação, a_k , são definidos, respectivamente, por

$$a_k^\dagger = \sum_{\{n_i\}, i \neq k} \sqrt{N_k} |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots \rangle \langle n_1, n_2, \dots, n_k - 1, \dots| \quad (23)$$

$$a_k = \sum_{\{n_i\}, i \neq k} \sqrt{N_k} |n_1, n_2, \dots, n_k - 1, \dots \rangle \langle n_1, n_2, \dots, n_k, \dots| \quad (24)$$

É fácil mostrar, empregando as definições acima e considerando a ortonormalidade dos vetores de estado que aí aparecem, que os produtos $c_k^\dagger c_k$ e $a_k^\dagger a_k$, representam os operadores número de ocupação para férmions e bósons respectivamente. Os operadores definidos acima satisfazem as seguintes regras de comutação ($[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA}$) e anti-comutação ($\{\mathbf{A}, \mathbf{B}\} = \mathbf{AB} + \mathbf{BA}$):

$$\{c_k^\dagger, c_{k'}\} = \delta_{k,k'} \quad (25)$$

$$\{a_k^\dagger, a_{k'}\} = \delta_{k,k'} \quad (26)$$

As relações acima constituem as regras básicas que devem ser empregadas para a manipulação algébrica dos operadores quânticos expressos na linguagem de segunda quantização.

UM EXEMPLO: A INTERAÇÃO ELÉTRON-FONON EM SEGUNDA QUANTIZAÇÃO

Estamos agora, e finalmente, em posição de apresentar um exemplo de aplicação da segunda quantização, para expressar o comportamento de um sistema de partículas e excitações coletivas que interagem entre si. O exemplo escolhido, qual seja, o problema da interação entre elétrons e fonons, prepara o caminho para a compreensão de fenômenos como a ocorrência de supercondutividade em metais.

O Hamiltoniano de Frölich, que descreve o comportamento de um *gás* de elétrons independentes interagindo com um *gás* de fonons tem a forma (ver Taylor³)

$$\mathbf{H} = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}} a_{\vec{q}}^\dagger a_{\vec{q}} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} M_{\vec{k}, \vec{k}'} (a_{-\vec{q}}^\dagger + a_{\vec{q}}) c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}} \quad (27)$$

onde $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$.

O primeiro termo do lado direito da equação (27) representa a energia total do sistema de elétrons. De fato, sendo $\varepsilon_{\vec{k}}$ a energia de um autoestado de momentum do elétron, $\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 |\vec{k}|^2 / 2m$, enumerado pelo vetor de onda \vec{k} e uma vez que o produto $c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}}$ fornece o número de partículas que ocupa o estado $|\vec{k}\rangle$, este termo nada mais é do que a soma do número de elétrons em cada estado (0 ou 1) multiplicado pela sua respectiva energia, isto é, o somatório das energias dos elétrons do sistema. O segundo termo é análogo ao primeiro com a diferença de que se refere ao sistema de fonons. Cada produto $a_{\vec{q}}^\dagger a_{\vec{q}}$ fornece o número de fonons com energia $\hbar \omega$, e vetor de onda \vec{q} .

Finalmente, o terceiro termo é aquele que dá conta das interações elétron-fonon. O potencial de interação eletrostática entre elétrons e íons da rede que vibra está embutido no elemento de matriz $M_{\vec{k},\vec{k}'}$. O termo interativo pode, ainda, ser separado em dois: um que envolve produtos $a_{-\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'}$, o outro com produtos $a_{\vec{q}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'}$, representados, respectivamente pelos diagramas a) e b) da Figura abaixo.

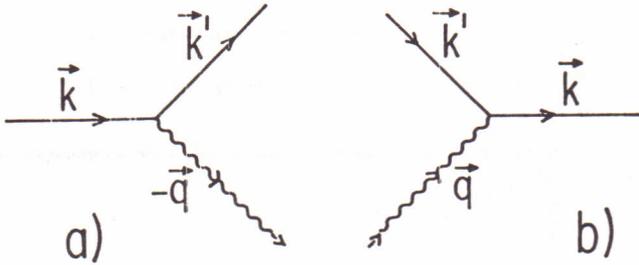


Figura. No diagrama a) um elétron é espalhado do estado de vetor de onda \vec{k} para aquele de vetor de onda \vec{k}' com a emissão de um fonon com vetor de onda $-\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$. No diagrama b) o elétron com vetor de onda \vec{k}' absorve um fonon com vetor de onda $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ e passa para o estado de vetor de onda \vec{k} .

De acordo com a descrição apresentada na seção anterior, cada produto $a_{-\vec{q}}^\dagger c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'}$ representa a aniquilação de um elétron no autoestado de momentum caracterizado pelo vetor de onda \vec{k}' com a criação de um elétron no estado de vetor de onda \vec{k} e um fonon com vetor de onda $-\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$, que conserva o momentum total.

Por outro lado, cada produto $a_{\vec{q}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{\vec{k}'}$ representa a aniquilação de um elétron no estado de vetor de onda \vec{k}' e de um fonon com vetor de onda $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ com a criação de um elétron no estado de vetor de onda \vec{k} .

O efeito líquido da interação eletrostática entre os elétrons que se movem independentemente e a rede que vibra é descrito, portanto, como uma sucessão de espalhamentos destes elétrons entre os seus diversos estados de momentum acompanhados de trocas de quanta de energia que excitam ou desexcitam os modos de vibração coletiva da rede. Dito, ainda, de outra forma, os elétrons são espalhados de um estado de momentum para o outro com a "emissão" ou "absorção" de um fonon.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Marcos Antônio Zen Vasconcellos pelas sugestões e a indispensável ajuda na revisão e edição final do texto.

REFERÊNCIAS

- ¹ J.A.T.Borges da Costa , "Física Quântica - Uma Introdução à Física do Estado Sólido", *Tópicos de Física Contemporânea*. Ed.: J.A.T Borges da Costa e Ronaldo Mota, Anais do I Encontro Regional de Atualização em Física, Sociedade Brasileira de Física - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2 a 5 de dezembro de 1987, p. 7.
- ² O.Madelung , *Introduction to Solid State Theory*, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- ³ P.L. Taylor , *A Quantum Approach to the Solid State*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1970.
- ⁴ A.Messiah , *Quantum Mechanics*, North Holland Publishing. Company. Amsterdam, 1965.

-
- ⁵ **P.A.M.Dirac** , *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th. Ed., Oxford University Press, London, 1958.
- ⁶ **A.L.Fetter & J.D.Walecka** , *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1971.
- ⁷ **E.Merzbacher** , *Quantum Mechanics*, 2nd.Ed.,John Wiley & Sons, New York, 1970.
- ⁸ **M. Alonso & E. Finn** , *Fundamental University Physics (III) - Quantum and Statistical Physics*, Addison-Wesley, New York, 1968.
- ⁹ **B. Friedman** , *Principles and Techniques of Applied Mathematics*, John Wiley & Sons, New York, 1960.

