

Partículas idénticas

Consideremos el espacio de Hilbert $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ de un sistema compuesto de 2 partículas.

El ket $|a\rangle|b\rangle = |ab\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ representa

- la partícula “1” en el estado $|a\rangle$
- la partícula “2” en el estado $|b\rangle$

Por otro lado el ket $|b\rangle|a\rangle = |ba\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ representa

- la partícula “1” en el estado $|b\rangle$
- la partícula “2” en el estado $|a\rangle$

¿Qué pasa si “1” y “2” son partículas idénticas, dos electrones por ejemplo?

Los kets $|ab\rangle$ y $|ba\rangle$ representan

- un electrón en el estado $|a\rangle$
- un electrón en el estado $|b\rangle$

Son el mismo estado físico, no hay ningún observable que los pueda diferenciar.

Para partículas idénticas, el espacio producto $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ es “demasiado grande”.

Operador intercambio

Se define en $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ el operador intercambio de partículas

$$P_{12} |ab\rangle = |ba\rangle$$

Propiedades :

$$\square P_{12}^{-1} = P_{12}$$

$$P_{12}^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad P_{12}^{-1} = P_{12}$$

$$\square P_{12}^\dagger = P_{12}$$

$$\langle ab | P_{12} | cd \rangle = \langle ab | dc \rangle = \delta_{ad} \delta_{bc}$$

$$\langle ab | P_{12}^\dagger | cd \rangle = \langle cd | P_{12} | ab \rangle^* = \langle cd | ba \rangle^* = \delta_{cb} \delta_{ad}$$

$$\square P_{12}^\dagger = P_{12}^{-1}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_{12}^{-1} = P_{12} \\ P_{12}^\dagger = P_{12} \end{array} \right\} P_{12}^\dagger = P_{12}^{-1}$$

Operador intercambio y partículas idénticas

Pedimos que los kets en $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ que describen dos partículas idénticas sean invariantes ante el intercambio de ellas :

$$P_{12} |\psi\rangle = \eta |\psi\rangle$$

Aplicando P_{12} de nuevo :

$$\left. \begin{array}{l} P_{12}^2 |\psi\rangle = \eta^2 |\psi\rangle \\ P_{12}^2 = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \eta^2 = 1 \Rightarrow \eta = \pm 1$$

Las dos posibilidades de η ocurren en la naturaleza, según su espín

Simétrico : $P_{12} |\psi_S\rangle = +|\psi_S\rangle$ (bosones: espín entero)

Antisimétrico : $P_{12} |\psi_A\rangle = -|\psi_A\rangle$ (fermiones: espín semientero)

Descomposición de $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ en $\mathcal{H} = \mathcal{H}_S \oplus \mathcal{H}_A$

Definimos el simetrizador S y el antisimetrizador A :

$$S = \frac{1}{2}(1 + P_{12}) \quad A = \frac{1}{2}(1 - P_{12})$$

cuyas propiedades son:

$$S^2 = S \quad A^2 = A \quad SA = 0 \quad S + A = 1 \quad P_{12}S = S \quad P_{12}A = -A$$

S y A son proyectores sobre subespacios disjuntos, \mathcal{H}_S y \mathcal{H}_A , cuya suma es \mathcal{H} :

$$P_{12} [S|\psi\rangle] = +[S|\psi\rangle] \quad \Rightarrow \quad S|\psi\rangle \text{ es un } |\psi_S\rangle$$

$$P_{12} [A|\psi\rangle] = -[A|\psi\rangle] \quad \Rightarrow \quad A|\psi\rangle \text{ es un } |\psi_A\rangle$$

S y A asignan unívocamente un ket de \mathcal{H} al estado de partículas idénticas:

$$\begin{aligned} |\psi_S\rangle \propto S|ab\rangle &= \frac{1}{2}(|ab\rangle + |ba\rangle) & P_{12}|\psi_S\rangle &= +|\psi_S\rangle & (\text{bosones}) \\ |\psi_A\rangle \propto A|ab\rangle &= \frac{1}{2}(|ab\rangle - |ba\rangle) & P_{12}|\psi_A\rangle &= -|\psi_A\rangle & (\text{fermiones}) \end{aligned}$$

Moléculas diatómicas

Sistema de dos partículas (núcleos) separados una distancia a fija. Definiendo:

$$\mathbf{R}_{\text{cm}} = \frac{m_1 \mathbf{R}_1 + m_2 \mathbf{R}_2}{m_1 + m_2} \quad \mathbf{R} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \quad M = m_1 + m_2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \mathbf{P}_{\text{cm}} = M \dot{\mathbf{R}}_{\text{cm}} \quad \mathbf{P} = \mu \dot{\mathbf{R}}$$

el Hamiltoniano del sistema se descompone en dos términos:

- ⇨ Energía cinética de una masa M que se mueve libremente
- ⇨ Energía cinética de una masa μ que se mueve con $|\mathbf{R}| = a$

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{p_{\text{cm}}^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} \quad H_{\text{rot}} = \frac{p^2}{2\mu} = \frac{L^2}{2\mu a^2} = \frac{L^2}{2\mathcal{I}}$$

donde \mathcal{I} es el momento de inercia de la molécula respecto a su CM.

Los autovalores de la energía (niveles rotacionales) son

$$E = \frac{L^2}{2\mathcal{I}} = \frac{\ell(\ell+1) \hbar^2}{2\mathcal{I}} = (0, 1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36, 45, \dots) \frac{\hbar^2}{\mathcal{I}}$$

y los autoestados $|\ell m\rangle$: $\langle \mathbf{r} | \ell m\rangle = Y_{\ell m}(\theta, \phi)$

Moléculas diatómicas homonucleares

La operación intercambio de núcleos en la molécula es

$$\begin{aligned} P_{12} \mathbf{r}_1 &= \mathbf{r}_2 & \implies & & P_{12} \mathbf{r}_{\text{cm}} &= +\mathbf{r}_{\text{cm}} \\ P_{12} \mathbf{r}_2 &= \mathbf{r}_1 & & & P_{12} \mathbf{r} &= -\mathbf{r} \end{aligned}$$

Por lo tanto P_{12} corresponde al operador paridad en H_{rot} .

Los autoestados $|\ell m\rangle$ tienen paridad definida \Rightarrow son autoestados de P_{12} :

$$P_{12} Y_{\ell m} = \Pi Y_{\ell m} = (-1)^\ell Y_{\ell m}$$

Bosones: $\text{C}^{12}-\text{C}^{12}$

La función de onda tiene que ser par ante $P_{12} \Rightarrow \ell$ par

$$E = \frac{L^2}{2\mathcal{I}} = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mathcal{I}} = (0, \cancel{1}, 3, \cancel{6}, 10, \cancel{15}, 21, \cancel{28}, 36, \cancel{45}, \dots) \frac{\hbar^2}{\mathcal{I}}$$

Prohibidos los ℓ impares. Faltan la mitad de los niveles...

Si fuera $\text{C}^{12}-\text{C}^{13}$, reaparecen todos los niveles.

Moléculas diatómicas homonucleares

Fermiones: H – H

Hay que considerar el grado de libertad de espín de los protones, degeneración 4.

Se divide en singlete $S=0$ (antisimétrico) y triplete $S=1$ (simétrico).

$$S=0 \Rightarrow \ell \text{ par (parahidrógeno)} \quad E = (0, \cancel{1}, 3, \cancel{6}, 10, \cancel{15}, 21, \cancel{28}, 36, \cancel{45}, \dots) \frac{\hbar^2}{\mathcal{I}}$$

$$S=1 \Rightarrow \ell \text{ impar (ortohidrógeno)} \quad E = (\cancel{0}, 1, \cancel{3}, \cancel{6}, \cancel{10}, 15, \cancel{21}, \cancel{28}, \cancel{36}, 45, \dots) \frac{\hbar^2}{\mathcal{I}}$$

A temperatura ambiente ($kT \gg E$) es $3/4$ orto y $1/4$ para.

A baja temperatura domina el estado para (99.95% $\ell=0$ a 20 K) pese a que la interacción magnética prefiere espines paralelos.

El calor específico depende del cociente orto/para.

La proporción de niveles (y el espectro) del H_2 cambia al enfriar la muestra.

El átomo de Helio

El átomo de He corresponde a un núcleo de carga $Z=2$ y dos electrones en órbita

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{R_1} - \frac{2e^2}{R_2} + \frac{e^2}{R_{12}} \quad H = H_0 + \frac{e^2}{R_{12}}$$

En término de las soluciones de un átomo de hidrógeno con $Z=2$,

$$\varphi_{n\ell m}(\mathbf{r}) \chi_{\pm} \quad E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{e^2}{2a_0} = -\frac{Z^2}{n^2} 13.6 \text{ eV} \quad \varphi_{100}(\mathbf{r}) = \left[\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-Zr/a_0}$$

para partículas distinguibles los autoestados de H_0 serían producto de dos $\varphi_{n\ell m}(\mathbf{r})$

$$\Psi(1, 2) = \varphi_{n\ell m}(\mathbf{r}_1) \varphi_{n'\ell'm'}(\mathbf{r}_2) \chi_1 \chi_2 \quad E_{nn'} = -4 \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right) 13.6 \text{ eV}$$

Cada nivel tiene degeneración 4 de espín, pues H no depende de \vec{S} .

Pero, como los electrones son fermiones, hay que antisimetrizar $\Psi(1, 2)$.

E incluir la contribución del término e^2/R_{12} usando perturbaciones.

El átomo de Helio: estado fundamental

La parte espacial corresponde a $n = n' = 1$, y es simétrica: $\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)$

El subespacio de espín, degeneración 4, se divide en singlete y triplete: $S=0$ y $S=1$

$$\chi_0 : \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) \quad \chi_1 : \left\{ |++\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle), |--\rangle \right\}$$

Con $\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)$ sólo puede ir χ_0 , pues $\Psi(1, 2)$ total debe ser antisimétrica.

\Rightarrow el estado fundamental no es degenerado.

La corrección a primer orden a la energía

$$\langle 1s | \langle 1s | \frac{e^2}{R_{12}} | 1s \rangle | 1s \rangle$$

es positiva pues corresponde a la repulsión entre las dos nubes $1s$.

Como la parte espacial es simétrica, los electrones pueden encontrarse en el mismo \mathbf{r} .

El átomo de Helio: estados excitados $|100\rangle \otimes |nlm\rangle$

Al antisimetrizar quedan dos casos $\begin{cases} S=0: & \text{función espacial simétrica} \\ S=1: & \text{función espacial antisimétrica} \end{cases}$

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1)] \begin{matrix} \chi^0 \\ \chi^1 \end{matrix}$$

La energía a 1er orden $E = E_0 + E_1 = -4 \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) 13.6 \text{ eV} + \langle \Psi | \frac{e^2}{R_{12}} | \Psi \rangle$

$$E_1 = \langle \Psi | \frac{e^2}{R_{12}} | \Psi \rangle = \iint |\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 \pm \iint \varphi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = I \pm J$$

La integral **I** corresponde a la repulsión coulombiana entre las nubes $|\varphi_{100}|^2$ y $|\varphi_{nlm}|^2$

La integral **J** es la repulsión entre los overlaps $\varphi_{100}^*(\mathbf{r}) \varphi_{nlm}(\mathbf{r})$ de ambas nubes.

La integral **I** sería la única contribución si no hubiera antisimetrización.

- se resta **J** de **I** para el triplete, pues los electrones tienen comportamiento FD.
- se suma **J** a **I** para el singlete, pues los electrones tienen comportamiento BE.

Aunque el hamiltoniano no contiene \vec{S} , la energía depende de **S**.

Tres o más partículas idénticas

Si $\{|i\rangle\}$ es una base del \mathcal{H} de una partícula, para tres partículas distinguibles una base de \mathcal{H}_3 es $\{|ijk\rangle\}$.

Definimos operadores de intercambio y permutaciones en \mathcal{H}_3 :

- $n(n-1)/2$ operadores de intercambio, $P_{12}, P_{13}, P_{23} : P_{13}|abc\rangle = |cba\rangle$
- $n!$ permutaciones P_{ijk} que reordenan las partículas : $P_{231}|abc\rangle = |cab\rangle$

Las permutaciones se pueden poner como productos de intercambios :

$$\begin{array}{lll} P_{123} = 1 & P_{231} = P_{12}P_{23} & P_{312} = P_{23}P_{12} \\ P_{132} = P_{23} & P_{213} = P_{12} & P_{321} = P_{13} \end{array}$$

Las permutaciones se denominan “pares” o “impares” según el número de intercambios que requieran. Para $n=3$:

$$\begin{array}{lll} P_{123} & P_{231} & P_{312} & \text{(pares)} \\ P_{132} & P_{213} & P_{321} & \text{(impares)} \end{array}$$

Tres o más partículas idénticas

Pedimos que los kets que describen estados de partículas idénticas sean invariantes ante intercambios

$$\forall ij : \quad \begin{aligned} P_{ij} |\psi_S\rangle &= +|\psi_S\rangle & |\psi_S\rangle \in \mathcal{H}_S & : \text{ket simétrico, bosones} \\ P_{ij} |\psi_A\rangle &= -|\psi_A\rangle & |\psi_A\rangle \in \mathcal{H}_A & : \text{ket antisimétrico, fermiones} \end{aligned}$$

Definimos el simetrizador y el antisimetrizador

$$S = \frac{1}{n!} \sum_{\alpha} P_{\alpha} \quad A = \frac{1}{n!} \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} P_{\alpha}$$

donde ε_{α} es la paridad de la permutación P_{α} . Se puede demostrar que :

$$S^2 = S \quad A^2 = A \quad SA = 0 \quad S + A < 1 \quad P_{\alpha} S = S \quad P_{\alpha} A = \varepsilon_{\alpha} A$$

Esto demuestra que

$$S|\psi\rangle \in \mathcal{H}_S \quad A|\psi\rangle \in \mathcal{H}_A \quad \text{y} \quad \mathcal{H}_S \oplus \mathcal{H}_A < \mathcal{H}_n$$

Sistemas de “partícula independiente” para fermiones

Para n partículas distinguibles, la aproximación de partícula independiente consiste en hacer un producto de funciones unidimensionales, p.ej. :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5) = \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \varphi_c(\mathbf{r}_3) \varphi_d(\mathbf{r}_4) \varphi_e(\mathbf{r}_5)$$

Para partículas idénticas fermiones, el postulado de antisimetrización requiere

$$\Psi_A \propto A \Psi = \frac{1}{5!} \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} P_{\alpha} \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \varphi_c(\mathbf{r}_3) \varphi_d(\mathbf{r}_4) \varphi_e(\mathbf{r}_5)$$

donde el antisimetrizador no es más que la definición de determinante:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5) = \frac{1}{\sqrt{5!}} \begin{vmatrix} \varphi_a(\mathbf{r}_1) & \varphi_b(\mathbf{r}_1) & \varphi_c(\mathbf{r}_1) & \varphi_d(\mathbf{r}_1) & \varphi_e(\mathbf{r}_1) \\ \varphi_a(\mathbf{r}_2) & \varphi_b(\mathbf{r}_2) & \varphi_c(\mathbf{r}_2) & \varphi_d(\mathbf{r}_2) & \varphi_e(\mathbf{r}_2) \\ \varphi_a(\mathbf{r}_3) & \varphi_b(\mathbf{r}_3) & \varphi_c(\mathbf{r}_3) & \varphi_d(\mathbf{r}_3) & \varphi_e(\mathbf{r}_3) \\ \varphi_a(\mathbf{r}_4) & \varphi_b(\mathbf{r}_4) & \varphi_c(\mathbf{r}_4) & \varphi_d(\mathbf{r}_4) & \varphi_e(\mathbf{r}_4) \\ \varphi_a(\mathbf{r}_5) & \varphi_b(\mathbf{r}_5) & \varphi_c(\mathbf{r}_5) & \varphi_d(\mathbf{r}_5) & \varphi_e(\mathbf{r}_5) \end{vmatrix}$$

Si dos estados o dos posiciones son iguales ($\varphi_b = \varphi_d$, $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_5$), el determinante se anula