

Sistema de múltiplas partículas (papel da indistinguibilidade)

Partículas Distinguíveis

Vimos que para um sistema de N partículas distinguíveis (pelo menos, em princípio) representadas por $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle$ (onde $|\psi_i\rangle$ é um estado de 1 partícula) podemos representar o estado total do sistema como o produto tensorial

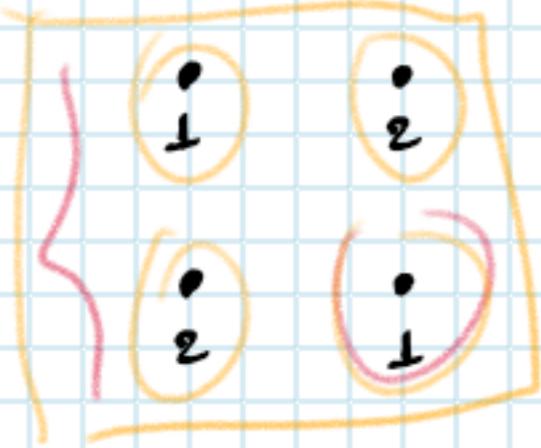
$$|\Psi_T\rangle = |\Psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \dots \otimes |\psi_n\rangle = |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle \dots |\psi_n\rangle = |\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\rangle$$

Assim, se $|\psi\rangle = |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle \dots |\psi_n\rangle \rightsquigarrow \langle \psi | \Psi \rangle = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \dots \langle \psi_n | \psi_n \rangle$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) &= (\langle r_1 | \dots \langle r_n |) |\Psi\rangle \quad (\text{funções de onda}) \\ &= \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \end{aligned}$$

Partículas Indistinguíveis

Considere um exemplo simples: 2 partículas não interagentes



$$\psi_1(r_1) \psi_2(r_2)$$

$$\psi_1(r_2) \psi_2(r_1) = \hat{P}_{12} (\psi_1(r_1) \psi_2(r_2))$$

permutação

operador de troca

$$(\hat{P}_{12})^2 = \hat{P}_{12} \cdot \hat{P}_{12} (\psi_1(r_1) \psi_2(r_2)) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2)$$

autovalor $(\hat{P}_{12})^2: \lambda = 1 \rightarrow \lambda = \pm 1$

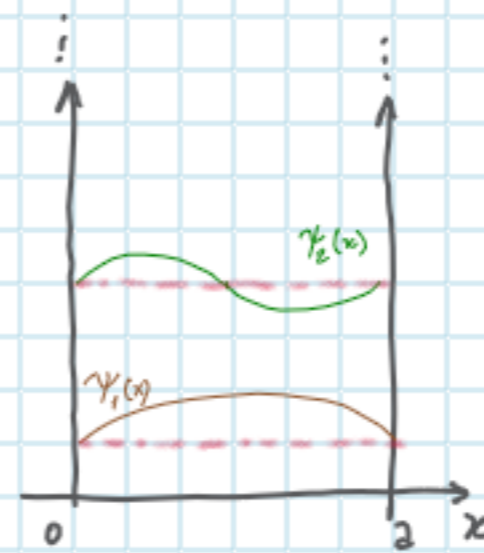
$$\hat{P}_{12} (\psi_1(r_1) \psi_2(r_2)) = (\lambda)^P \psi_1(r_1) \psi_2(r_2)$$

\rightsquigarrow Qual o significado disso??

Porém, Física exige que:

$$|\Psi(r_1, r_2)|^2 = |\Psi(r_2, r_1)|^2$$

Exemplo 1: 2 partículas não interagentes ocupando os estados ψ_1 e ψ_2 numa caixa "infinita"



$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \text{Sen}\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2 m a^2}$$

$$\hookrightarrow \text{Sen}\left(\frac{\pi}{a} x_1\right) \cdot \text{Sen}\left(\frac{2\pi}{a} x_2\right) \neq \text{Sen}\left(\frac{\pi}{a} x_2\right) \cdot \text{Sen}\left(\frac{2\pi}{a} x_1\right)$$

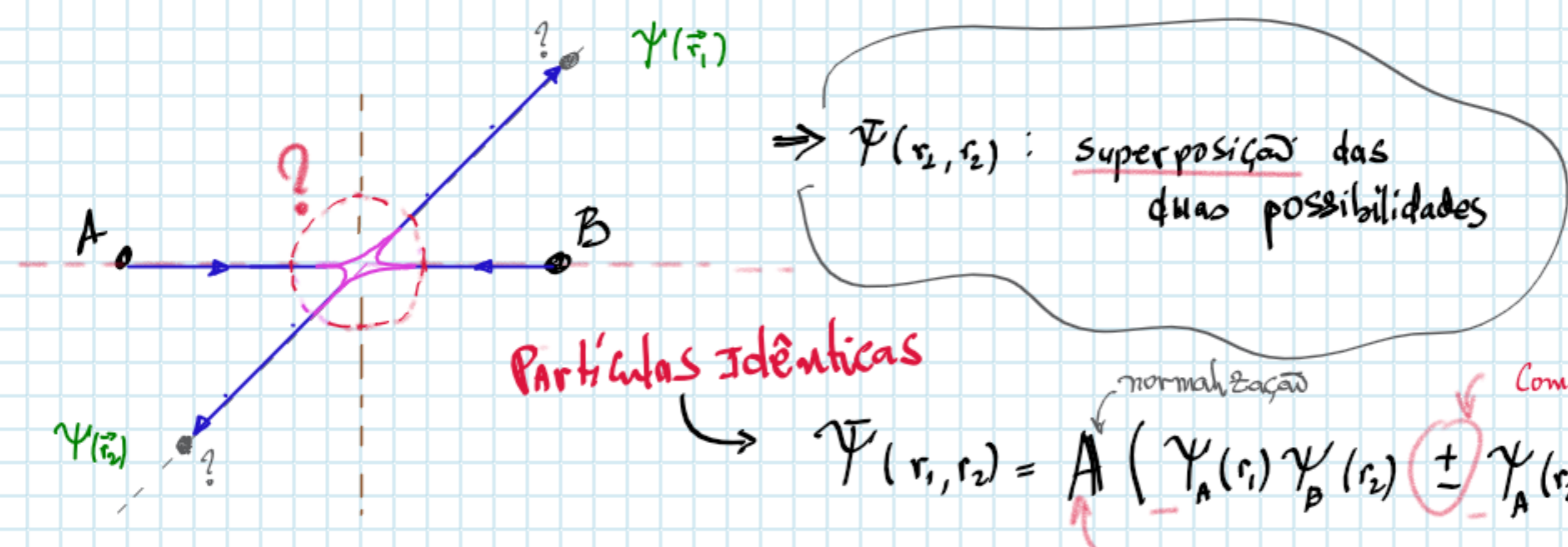
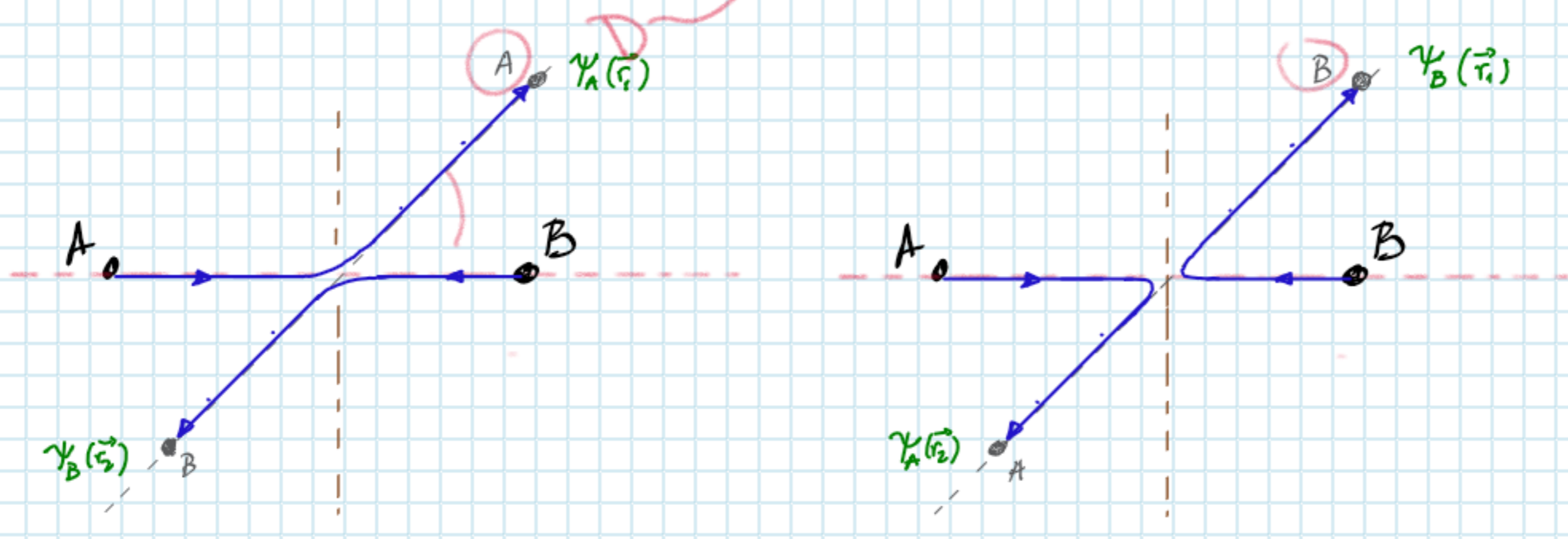
$$\hookrightarrow \underline{\Psi(r_1, r_2)} \neq \underline{\psi_1(r_1) \psi_2(r_2)}$$

Não é possível escrever $\Psi(r_1, r_2)$ dessa forma simples...

\hookrightarrow Como determinar $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ e o caso geral e as partículas idênticas??

Partículas Idênticas

Considere um experimento simples:



Partículas Idênticas

normalização

$$\Psi(r_1, r_2) = A \left(\psi_A(r_1) \psi_B(r_2) \pm \psi_A(r_2) \psi_B(r_1) \right)$$

Combinacões linear } 2 possibilidades

CASO 1:

$$\Psi_+(r_1, r_2) = A_+ [\psi_A(r_1) \psi_B(r_2) + \psi_A(r_2) \psi_B(r_1)]$$

$$\Psi_+(r_2, r_1) = A_+ [\psi_A(r_2) \psi_B(r_1) + \psi_A(r_1) \psi_B(r_2)] = \Psi_+(r_1, r_2)$$

Simétrica

$$\Psi_+(r_1, r_2) = \Psi_+(r_2, r_1)$$

$$\Psi(r_1, r_2) = \pm \Psi(r_2, r_1)$$

CASO 2:

$$\Psi_-(r_1, r_2) = A_- [\psi_A(r_1) \psi_B(r_2) - \psi_A(r_2) \psi_B(r_1)]$$

$$\Psi_-(r_2, r_1) = A_- [\psi_A(r_2) \psi_B(r_1) - \psi_A(r_1) \psi_B(r_2)] = -\Psi_-(r_1, r_2)$$

Anti-Simétrica

$$\Psi_-(r_1, r_2) = -\Psi_-(r_2, r_1)$$

Postulado de Simetrizaçãototal

Função de onda de um sistema de partículas idênticas deve ser simétrica ou anti-simétrica p/ permutaçãototal das partículas

~~Ψ = ψ_A(r1) ψ_B(r2)~~ não permitido!!

Observáveis físicos (dens. de prob.) não podem depender da troca (permutaçãototal) de 2 partículas (idênticas)

- Ψ_+ : bósons \rightarrow spin inteiro $\{0, 1, 2, \dots\}$
- Ψ_- : férmions \rightarrow spin semi-inteiro $\{1/2, 3/2, 5/2, \dots\}$

Teorema Spin-estatística (Pauli)

* Consequência #1

Seja $\psi_A = \psi_B = \psi$ (mesmo estado)

$$\Psi_{\text{bóson}} = A_b (2 \psi(r_1) \psi(r_2)) \rightarrow A_b = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Psi_{\text{férmion}} = A_f (\psi(r_1) \psi(r_2) - \psi(r_2) \psi(r_1)) \equiv 0 \quad \forall r_1, r_2$$

(princípio de exclusão de Pauli)

Exemplo: 2 partículas ~~NÃO~~ interagentes numa caixa "infinita" ocupando os estados ψ_1 e ψ_2

$$\Psi_{\text{bósons}} = A_b (\psi_1(r_1) \psi_2(r_2) + \psi_1(r_2) \psi_2(r_1)) = A_b \left(\frac{2}{a} \right) \left(\text{Sen} \left(\frac{\pi x_1}{a} \right) \text{Sen} \left(\frac{2\pi x_2}{a} \right) + \text{Sen} \left(\frac{2\pi x_1}{a} \right) \text{Sen} \left(\frac{\pi x_2}{a} \right) \right)$$

$$\Psi_{\text{férmions}} = A_f \left(\frac{2}{a} \right) \left(\text{Sen} \left(\frac{\pi x_1}{a} \right) \text{Sen} \left(\frac{2\pi x_2}{a} \right) - \text{Sen} \left(\frac{2\pi x_1}{a} \right) \text{Sen} \left(\frac{\pi x_2}{a} \right) \right) \equiv 0 \quad \forall x_1 = x_2$$

"Repulsão" de troca \rightarrow 'Exchange Interaction'

Consequência #2: **Interações de Troca** ^{"forças"}

#3

Suponha 2 partículas \bar{n} interagentes. Vamos calcular o valor esperado de $\langle (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)^2 \rangle$

Distinguíveis: $\Psi(r_1, r_2) = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \rightarrow \iint \psi_a^*(r_1)\psi_b^*(r_2)(r_2^2 + r_1^2 - 2\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2)\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) dr_1 dr_2 = \langle r^2 \rangle_a + \langle r^2 \rangle_b - 2\langle \vec{r}_a \cdot \vec{r}_b \rangle$

Bósons: $\Psi_+(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) + \psi_a(r_2)\psi_b(r_1))$

Férmions: $\Psi_-(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) - \psi_a(r_2)\psi_b(r_1))$

$\Rightarrow \iint \Psi_{\pm}^*(r_1, r_2)(r_2^2 - r_1^2)\Psi_{\pm}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \langle r_2^2 - r_1^2 \rangle = \langle r_2^2 \rangle + \langle r_1^2 \rangle - 2\langle \vec{r}_a \cdot \vec{r}_b \rangle = 2|\langle \psi_a | \vec{r} | \psi_b \rangle|^2$

bósons: "atração" \rightarrow efeito puramente quântico (sem análogo clássico)

férmion: "repulsão"

$\langle r^2 \rangle_i = \int \psi_i^* r^2 \psi_i dx dy dz$

$\langle \vec{r} \rangle_i = \int \psi_i^* \vec{r} \psi_i dx dy dz$

$\langle \psi_a | \vec{r} | \psi_b \rangle = \int \psi_a^* \vec{r} \psi_b dx dy dz = \langle \vec{r}_{ab} \rangle$

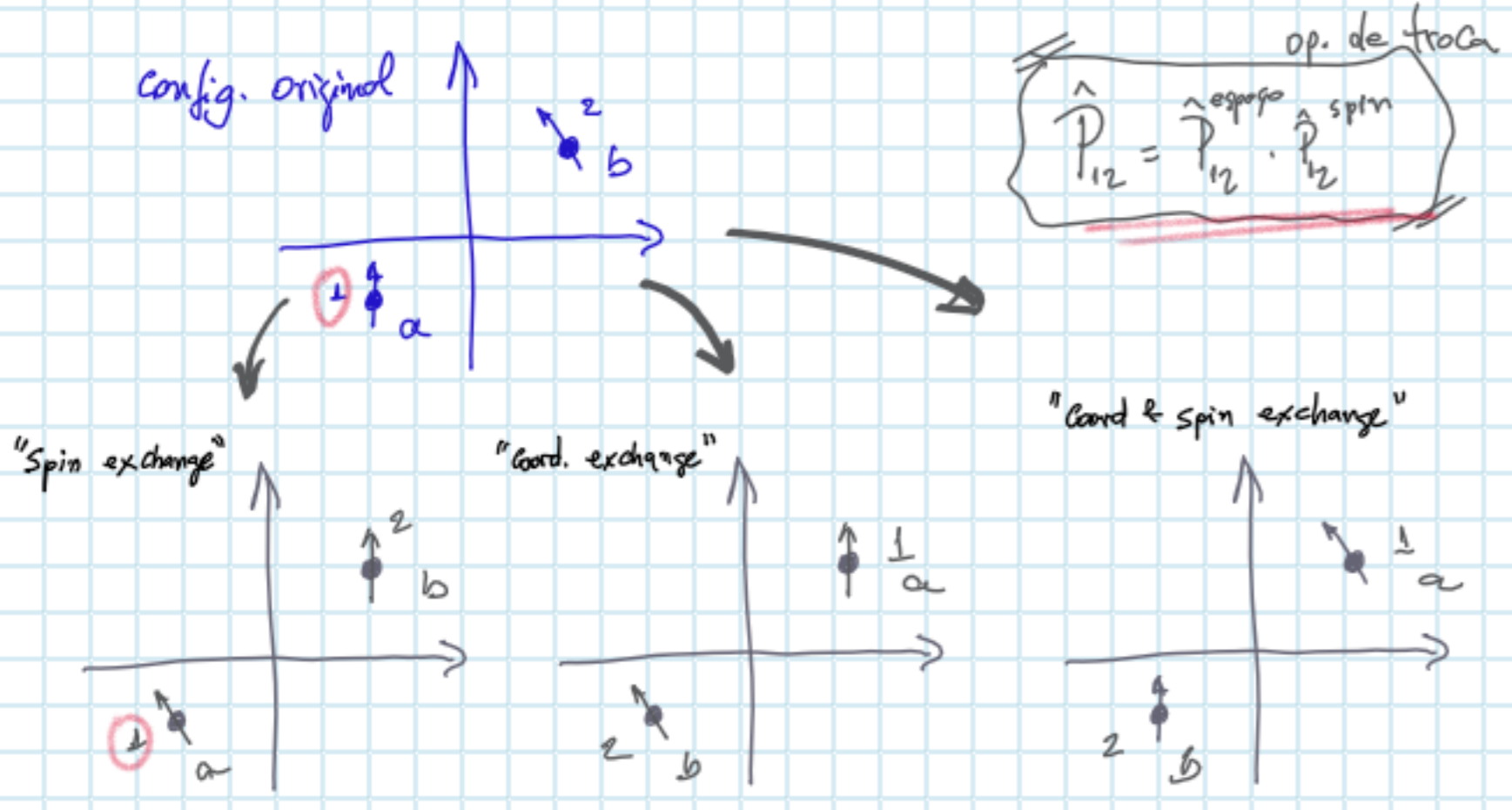
"overlap" \rightarrow tende a zero se \bar{n} houver sobreposição dos estados.

Função de onda total = (função de onda espacial) \cdot (função de onda spinorial)

$\Psi_T = \Psi_{\pm}(r_1, r_2) \cdot \chi_{\pm}(s_1, s_2)$

$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \pm \psi_a(r_2)\psi_b(r_1))$

$\chi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_a(s_1)\chi_b(s_2) \pm \chi_a(s_2)\chi_b(s_1))$



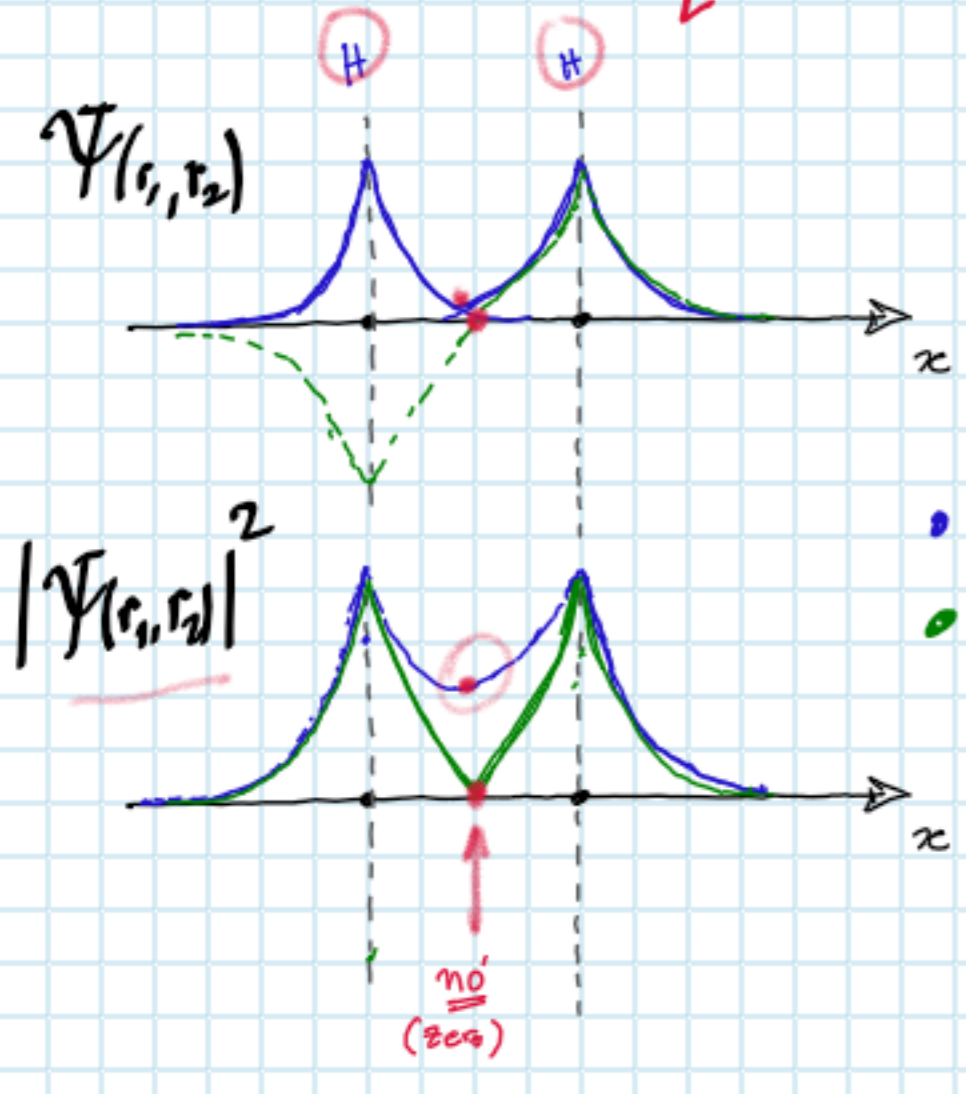
singlete: spin-antissimétrica \rightarrow "Atração"

$\chi_-(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle) \equiv |0, 0\rangle$

$\Psi_+(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) + \psi_a(r_2)\psi_b(r_1))$

"Atração" de troca

Exemplos: átomo He, moléculas: H₂, H₂⁺



estado ligante

estado anti-ligante

triplete: spin-simétrica

$|\uparrow, \uparrow\rangle; |\downarrow, \downarrow\rangle; \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle) \equiv |1, 0\rangle$

$\Psi_-(r_1, r_2)$: antissimétrica ("repulsão")

A "força" de troca é importante p/ 2 elétrons no mesmo orbital ou 2 nucleon (prótons/neutrons) no mesmo núcleo

(*) Sugestão: veja o livro de Eisberg & Resnick "Física Quântica", Cap. 9 - p/ uma extensa discussão sobre átomos multieletrônicos & consequências p/ entender a tabela periódica dos elementos.

"orbitais" Moleculares

Como generalizar a simetriação p/ n-partículas?

Exemplo: } Sist. de 3 partículas
 Como construir $\Psi_{total}(r_1, r_2, r_3) = ?$

#4

$$M_3 = \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \psi_1(r_3) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \psi_2(r_3) \\ \psi_3(r_1) & \psi_3(r_2) & \psi_3(r_3) \end{pmatrix}$$

bóson: $\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) + \psi_1(r_2)\psi_2(r_1))$
 $= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) + \psi_1(r_2)\psi_2(r_1))$

férmion: $\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_2)\psi_2(r_1))$

$$M_2 = \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) \end{pmatrix}$$

$$\det M_3 = +\psi_1(r_1)(\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) - \psi_2(r_3)\psi_3(r_2)) - \psi_1(r_2)(\psi_2(r_1)\psi_3(r_3) - \psi_2(r_3)\psi_3(r_1)) + \psi_1(r_3)(\dots)$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{6}} \det(M_3) \quad (\text{férmions})$$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{6}} \text{perm}(M_3) \quad (\text{bósons})$$

determinante (férmions) $\rightarrow \Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \det(M_2) =$ determinante Slater (férmions)

permanente (bósons) $\rightarrow \Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{perm}(M_2)$

n-partículas $\rightarrow M_n = \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \dots & \psi_n(r_n) \end{pmatrix}$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad \text{férmions}$$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{n!}} \text{perm}(M_n) \quad \text{bósons}$$