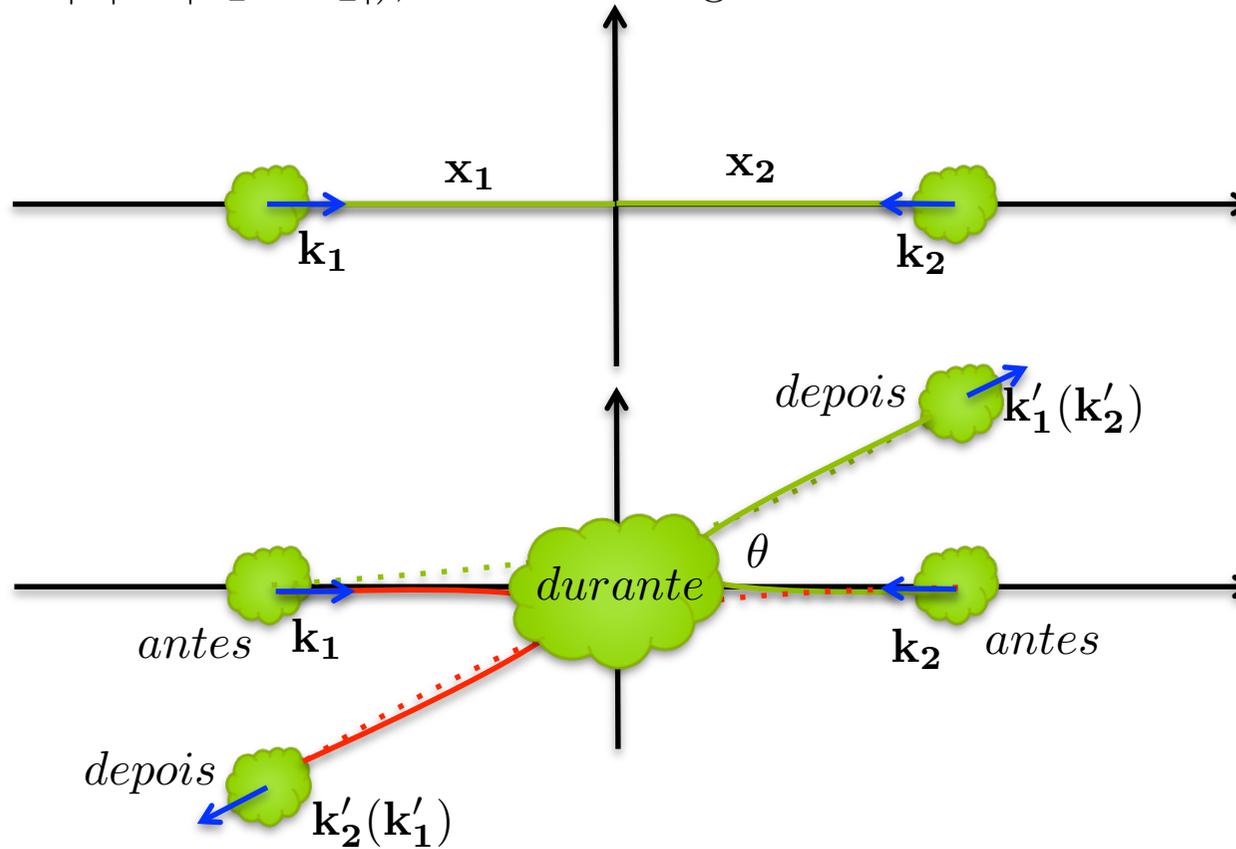


## Partículas Idênticas

Considere duas partículas idênticas colidindo (via potencial central  $V(r)$ ,  $r = |\mathbf{x}| = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$ ), conforme a figura.



*Como decidir que as partículas são idênticas? Que tal? Mesma (o)*

- massa
- carga
- spin
- etc.

*Depois de verificar todas estas identidades, certifique-se que a Hamiltoniana do sistema é invariante mediante a troca de partículas.*

## Partículas Idênticas: Operador de Permutação

Definimos um estado de um sistema de duas partículas, pelo produto  $|k'\rangle|k''\rangle$ , onde entendemos que o primeiro ket se refere à primeira partícula e o segundo à segunda partícula. Poderíamos ter definido o estado por  $|k''\rangle|k'\rangle$ , onde agora a partícula 1 é descrita pelo ket  $|k''\rangle$  e a partícula 2 pelo ket  $|k'\rangle$ . Note que

$$\langle k''k'|k'k''\rangle = \langle k''|k'\rangle\langle k'|k''\rangle = 0, \text{ pois } \begin{cases} \langle k''|k'\rangle = 0 \\ \langle k'|k''\rangle = 0 \end{cases} \text{ se } k' \neq k''.$$

Como não sabemos qual das duas está em qual estado, é preciso escrever que o sistema se encontra em um estado mais geral  $c_1|k'k''\rangle + c_2|k''k'\rangle$ . Note que todas as medidas sobre este sistema, para qualquer que sejam  $c_1$  e  $c_2$  levariam à conclusão: *uma partícula tem autovalor  $k'$  e a outra  $k''$* , sem saber qual é qual. Esta característica é conhecida por degenerescência de troca.

**Complicou:** *O conhecimento dos autovalores não determina o ket!*

Veremos que a natureza resolve isso de maneira sábia. Antes de prosseguir, é importante definir um operador de permutação por

$$P_{12}|k'k''\rangle = P_{12}|k'\rangle|k''\rangle = |k''\rangle|k'\rangle = |k''k'\rangle \Rightarrow P_{21} = P_{12} \text{ e } P_{12}^2 = 1$$

## Partículas Idênticas: Operador de Permutação

Sob o efeito de  $P_{12}$ , partícula 1 tendo  $k'$  se torna partícula 1 com  $k''$ ; partícula 2 tendo  $k''$  se torna partícula 2 com  $k'$ . Em outras palavras tem o efeito de trocar 1 e 2. Na prática, sempre temos observáveis que tem etiqueta das partículas. Por exemplo em  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  para um sistema de dois elétrons,  $\mathbf{S}_1(\mathbf{S}_2)$  é o operador de spin para a partícula 1(2).

Por simplicidade, consideraremos agora o caso específico, onde o ket de duas partículas está completamente especificado pelos autovalores de uma única observável  $A$  ( $A_1$  atua em 1 e  $A_2$  atua em 2).

Ou seja  $\begin{cases} A_1|a'\rangle|a''\rangle = a'|a'\rangle|a''\rangle \\ A_2|a'\rangle|a''\rangle = a''|a'\rangle|a''\rangle \end{cases}$  multiplique a primeira equação por  $P_{12}$

e obtenha:  $P_{12}A_1 \underbrace{P_{12}^{-1}P_{12}}_1 |a'\rangle|a''\rangle = a'P_{12}|a'\rangle|a''\rangle$

$$\underbrace{P_{12}A_1P_{12}^{-1}}_1 |a''\rangle|a'\rangle = a'|a''\rangle|a'\rangle$$

$A_2$  para ser consistente com  $A_2|a'\rangle|a''\rangle = a''|a'\rangle|a''\rangle$

Concluimos que:

*O operador  $P_{12}$  troca as etiquetas dos operadores das partículas*

## Partículas Idênticas: Operador de Permutação

Vamos agora considerar a Hamiltoniana de um sistema de duas partículas idênticas

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + V_{\text{par}}(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) + V_{\text{ext}}(\mathbf{x}_1) + V_{\text{ext}}(\mathbf{x}_2).$$

Note que as observáveis como momento e posição precisam aparecer necessariamente de forma simétrica na troca de etiquetas. Isso é o mesmo que pedir que a Hamiltoniana comute com  $P_{12}$ . Ou ainda,  $P_{12}HP_{12}^{-1} = H$ . Ou, de forma equivalente:  $P_{12}H = HP_{12} \Rightarrow P_{12}$  é uma constante de movimento,

$$\text{isto é } \begin{cases} \text{autokets de } P_{12} \text{ são autokets de } H, \text{ e uma vez que} \\ P_{12}|\psi_\lambda\rangle = \lambda|\psi_\lambda\rangle \rightarrow P_{12}^2|\psi_\lambda\rangle = \lambda P_{12}|\psi_\lambda\rangle \rightarrow |\psi_\lambda\rangle = \lambda^2|\psi_\lambda\rangle \rightarrow \lambda = \pm 1 \\ \text{e } \therefore \begin{cases} \langle\psi_{-1}|H|\psi_{+1}\rangle = 0 \\ \langle\psi_{+1}|H|\psi_{-1}\rangle = 0 \end{cases} \text{ soluções de } H \rightarrow \text{ pares ou ímpares na troca} \end{cases}$$

Uma consequência importante disso é que:

*Se um estado é simétrico (ou anti-simétrico) mediante permutação em um dado instante, ele permanece com esta propriedade durante sua evolução temporal comandada por  $H$ .*

## Partículas Idênticas: Operador de Permutação

O autokets de  $P_{12}$  são dados por

$$\begin{cases} \lambda = +1 \implies |\psi_{+1}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|k'\rangle|k''\rangle + |k''\rangle|k'\rangle) \\ \lambda = -1 \implies |\psi_{-1}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|k'\rangle|k''\rangle - |k''\rangle|k'\rangle) \end{cases}$$

Alguns autores, inclusive os do nosso livro texto, obtêm os autokets de  $P_{12}$  por meio dos operadores:  $S_{12}$ , simetrizador, e  $A_{12}$ , anti-simetrizador, definidos por:  $S_{12} \equiv \frac{1}{2}(1 + P_{12})$  e  $A_{12} \equiv \frac{1}{2}(1 - P_{12})$ . Os nomes destes operadores ficam claros, quando os aplicamos em um ket arbitrário, isto é:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{l} S_{12} \\ A_{12} \end{array} \right\} [c_1|k'\rangle|k''\rangle + c_2|k''\rangle|k'\rangle] &= \frac{1}{2}(1 \pm P_{12})c_1|k'\rangle|k''\rangle + \frac{1}{2}(1 \pm P_{12})c_2|k''\rangle|k'\rangle = \\ &= \frac{1}{2}(c_1|k'\rangle|k''\rangle + c_2|k''\rangle|k'\rangle) \pm \frac{1}{2}(c_1|k''\rangle|k'\rangle + c_2|k'\rangle|k''\rangle) = \\ &= \frac{c_1 \pm c_2}{2} (|k'\rangle|k''\rangle \pm |k''\rangle|k'\rangle). \end{aligned}$$

Ou seja,  $S_{12}$  simetriza e  $A_{12}$  anti-simetriza kets arbitrários. Nas próximas aulas discutiremos esta estratégia para sistemas com mais de duas partículas.

*Ignorar a simetria de permutação pode ter sérias consequências. Os autores ilustram isso com um experimento sobre a chamada hipótese de vetor corrente conservado (CVC), uma hipótese que permite uma conexão entre interações fracas e eletromagnetismo. A leitura fica para casa.*

## Partículas Idênticas: Postulado de Simetrização

A natureza nos apresenta a seguinte realidade: *Os estados que descrevem sistemas contendo  $N$  partículas idênticas são simétricos ou anti-simétricos mediante a aplicação de  $P_{12}$  ( $P_{ij}$  para ficar mais geral).*

$$P_{ij}|N \text{ partículas idênticas}\rangle = +|N \text{ partículas idênticas}\rangle \Rightarrow \text{Bósons}$$

$$P_{ij}|N \text{ partículas idênticas}\rangle = -|N \text{ partículas idênticas}\rangle \Rightarrow \text{Férmions}$$

Devido à essas simetrias, os bósons respeitam a estatística de Bose-Einstein e os férmions a estatística de Fermi-Dirac. Estas estatísticas estão diretamente

ligadas aos spins das partículas idênticas

{	com spin semi-inteiro são férmions.
	com spin inteiro são bósons.

Note que na mecânica quântica não-relativística precisamos postular tudo isso.

Na mecânica quântica relativística será possível mostrar que partículas com spin semi-inteiro não podem ser bósons e com spin inteiro não podem ser férmions.

*Composições diferentes de partículas podem ser bósons ou férmions. Por exemplo: o núcleo de  ${}^3\text{He}$  é férmion e o núcleo de  ${}^4\text{He}$  é bóson.*

## Partículas Idênticas: Férmions e o Princípio de Exclusão de Pauli

*Dois férmions (por exemplo, dois elétrons) não podem ocupar o mesmo estado.*

Isso é decorrente do fato que  $|k'\rangle|k'\rangle$  é um estado simétrico mediante troca de partículas e esse estado não é permitido para férmions (estados anti-simétricos).  
Suponha um **sistema de duas partículas idênticas**:

$$\text{Se } \begin{cases} \text{férmions} \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|k'\rangle|k''\rangle - |k''\rangle|k'\rangle) & (\text{isso é zero para } k' = k'') \\ \text{bósons} \Rightarrow \begin{cases} |k'\rangle|k'\rangle \\ |k''\rangle|k''\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|k'\rangle|k''\rangle + |k''\rangle|k'\rangle) \end{cases} & (\text{é permitido } k' = k'') \end{cases}$$

Quando abaixamos a temperatura em um sistema de bósons todas as partículas podem se acomodar no estado de mais baixa energia (condensação de Bose-Einstein). O férmions são menos sociáveis e não é permitido ter dois com os mesmos números quânticos. Por essa razão, por exemplo, um átomo de Lítio, na linguagem de partículas independentes é do tipo  $\underbrace{1s^2}_{\uparrow\downarrow} 2s^1$  e não  $1s^3$ .

## Partículas Idênticas: sistema de dois elétrons

Vamos agora considerar um sistema de dois elétrons. O autovalor do operador de permutação é  $-1$ . As representações das coordenadas ( $\mathbf{x}_1$  e  $\mathbf{x}_2$ ) e de spin ( $S_{1z}$  e  $S_{2z}$ ) podem ser usadas para escrever a solução da seguinte forma:

$$\psi_\alpha = \sum_{m_{s_1}} \sum_{m_{s_2}} C(m_{s_1}, m_{s_2}) \langle \mathbf{x}_1, m_{s_1}; \mathbf{x}_2, m_{s_2} | \alpha \rangle$$

Se a Hamiltoniana comuta com  $\mathbf{S}^2$ , onde  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$  e se  $\psi_\alpha$  é escrita por

$$\psi_\alpha = \phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \chi, \text{ a parte de spin } \begin{cases} \text{singlete} \Rightarrow \chi = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+-} - \chi_{-+})}_{\text{anti-simétrico}} \\ \text{tripletos} \Rightarrow \chi = \begin{cases} \chi_{++} \\ \chi_{--} \\ \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{+-} + \chi_{-+})}_{\text{simétrico}} \end{cases} \end{cases}$$

Nesta notação  $\chi_{+-} = \chi(m_{s_1} = +\frac{1}{2}, m_{s_2} = -\frac{1}{2})$ . Note que como  $\chi_{++}$  é simétrico, todos os demais tripletos também são, uma vez que o operador escada  $S_- = S_{1-} + S_{2-}$  comuta com  $P_{12}$ .

Note que  $\langle \mathbf{x}_1, m_{s_1}; \mathbf{x}_2, m_{s_2} | P_{12} | \alpha \rangle = \langle \mathbf{x}_2, m_{s_2}; \mathbf{x}_1, m_{s_1} | \alpha \rangle$  e isso implica em

$$\langle \mathbf{x}_1, m_{s_1}; \mathbf{x}_2, m_{s_2} | \alpha \rangle = -\langle \mathbf{x}_2, m_{s_2}; \mathbf{x}_1, m_{s_1} | \alpha \rangle$$

## Partículas Idênticas: sistema de dois elétrons

Podemos escrever  $P_{12} = P_{12}^{\text{espaço}} P_{12}^{\text{spin}}$ , onde  $P_{12}^{\text{espaço}}$  troca as coordenadas espaciais e  $P_{12}^{\text{spin}}$  troca as coordenadas de spin das partículas. Note que é possível escrever (coincidência ou não):  $P_{12}^{\text{spin}} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{4}{\hbar^2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \right)$ , pois:

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \begin{cases} +\frac{\hbar^2}{4} \text{ (tripletos)} \\ -\frac{3\hbar^2}{4} \text{ (singleto)} \end{cases}$$

$$\text{Assim, } |\alpha\rangle \rightarrow P_{12}|\alpha\rangle \begin{cases} \phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \rightarrow \phi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \\ \chi(m_{s_1}, m_{s_2}) \rightarrow \chi(m_{s_2}, m_{s_1}) \end{cases}$$

### O que permite concluir:

*Na troca de partículas, se a parte espacial é simétrica a parte de spin é anti-simétrica e se a parte espacial é anti-simétrica, a parte de spin é simétrica. Como consequência: os tripletos têm a parte espacial anti-simétrica e os singletos têm a parte espacial simétrica na troca de partículas.*

## Partículas Idênticas: sistema de dois elétrons

A função de onda espacial fornece a interpretação probabilística usual, isto é:  $|\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 d^3x_1 d^3x_2$  é a probabilidade de encontrar o elétron 1 no elemento de volume  $d^3x_1$  ao redor de  $\mathbf{x}_1$  e o elétron 2 no volume  $d^3x_2$  ao redor de  $\mathbf{x}_2$ . Talvez a maneira correta de dizer isso seria: *a probabilidade de encontrar um elétron no elemento de volume  $d^3x_1$  ao redor de  $\mathbf{x}_1$  e outro elétron no volume  $d^3x_2$  ao redor de  $\mathbf{x}_2$* . Para explorar isso de forma mais clara, considere um problema onde as interações entre os dois elétrons (tipo  $V(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|)$  e  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ) podem ser desprezadas. Nestas circunstâncias a equação de Schrödinger do sistema, na representação das coordenadas fica:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V_{ext}(\mathbf{x}_1) + V_{ext}(\mathbf{x}_2) \right] \psi_\alpha = E \psi_\alpha$$

Como a parte espacial da Hamiltoniana é separável, podemos escrever  $\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  como um produto de funções em  $\mathbf{x}_1$  e em  $\mathbf{x}_2$ . Devido a exigência de anti-simetria global na troca de partículas, temos que:

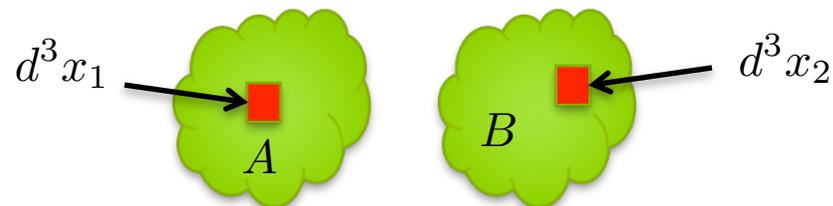
$$\phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \omega_A(\mathbf{x}_1) \omega_B(\mathbf{x}_2) \overset{\text{simétrico}}{\uparrow} \pm \omega_A(\mathbf{x}_2) \omega_B(\mathbf{x}_1) \overset{\text{anti-simétrico}}{\downarrow} \right) \left\{ \begin{array}{l} \text{o sinal “+” para singletos} \\ \text{anti-simétrico no spin} \\ \text{o sinal “-” para tripletos} \\ \text{simétrico no spin} \end{array} \right.$$

Aula 19 A probabilidade de encontrar um elétron no elemento de volume  $d^3x_1$  ao redor de  $\mathbf{x}_1$  e outro elétron no volume  $d^3x_2$  ao redor de  $\mathbf{x}_2$  é dada por:

$$\frac{|\omega_A(\mathbf{x}_1)|^2|\omega_B(\mathbf{x}_2)|^2 + |\omega_A(\mathbf{x}_2)|^2|\omega_B(\mathbf{x}_1)|^2 \pm 2\text{Re}[\omega_A(\mathbf{x}_1)\omega_B(\mathbf{x}_2)\omega_A^*(\mathbf{x}_2)\omega_B^*(\mathbf{x}_1)]}{2}$$

O termo  $\text{Re}[\omega_A(\mathbf{x}_1)\omega_B(\mathbf{x}_2)\omega_A^*(\mathbf{x}_2)\omega_B^*(\mathbf{x}_1)]$  é conhecido por densidade de troca.

*Note que quando o par está no estado tripleto, a probabilidade de encontrar duas partículas ocupando a mesma posição vai à zero. Por outro lado, se estão no estado singlete, esta probabilidade ganha um reforço da densidade de troca. Em outras palavras, o elétrons se evitam quando estão no estado tripleto e se “atraem” quando estão no estado singlete. Note também que no mundo real a repulsão Coulombica terá um papel dominante.*



*Note também que se  $\omega_A$  e  $\omega_B$  são grandes em regiões diferentes, a densidade de troca perde importância.*