

Capítulo 8. Los sistemas de partículas idénticas

8.1. La indistinguibilidad

8.1.1. Las funciones propias del operador de permutación

8.2. El átomo de helio

8.3. El espín total

8.4. Problemas

8. Los sistemas de partículas idénticas

En la mecánica clásica, en una colisión entre dos partículas idénticas, siempre es posible determinar la identidad de cada partícula. A partir de las condiciones iniciales, la integración de las ecuaciones de movimiento permite conocer las trayectorias individuales. Por el contrario, en la mecánica cuántica, sólo se tienen probabilidades y éstas no permiten distinguir a una partícula de otra. Además, el concepto de trayectoria no está definido. Por esta razón, cuando se tienen varias partículas, es necesario incorporar la indistinguibilidad de éstas.

| | |
|----------------------|----------------------|
| mecánica clásica | mecánica cuántica |
| $\{r_1(t), r_2(t)\}$ | $\Psi(r_1, r_2, t')$ |
| trayectoria | no hay trayectorias |

8.1. La indistinguibilidad

Considere a un sistema de dos partículas idénticas, $\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}(r_1, r_2)$. El operador de permutación se define como

$$\hat{P}_{12}f(r_1, r_2) = f(r_2, r_1). \quad (8.1)$$

Al aplicar este operador sobre el hamiltoniano,

$$\hat{P}_{12}\hat{H}f(r_1, r_2) = [\hat{T}_2 + \hat{T}_1 + \hat{V}(r_2, r_1)]f(r_2, r_1) = \hat{H}\hat{P}_{12}f(r_1, r_2), \quad (8.2)$$

se tiene que $[\hat{H}, \hat{P}_{12}] = 0$. Por lo tanto, \hat{H} y \hat{P}_{12} tienen funciones propias comunes.

8.1.1. Las funciones propias del operador de permutación

La ecuación de valores propios puede escribirse como

$$\hat{P}_{12}\pi(r_1, r_2) = \lambda\pi(r_1, r_2) = \pi(r_2, r_1), \quad (8.3)$$

y aplicando una vez más el operador de permutación,

$$(\hat{P}_{12})^2\pi(r_1, r_2) = \lambda^2\pi(r_1, r_2) = \pi(r_1, r_2), \quad (8.4)$$

entonces, $\lambda^2=1$, o bien $\lambda = \pm 1$.

Para el valor propio positivo, $\hat{P}_{12}\pi(1,2)=\pi(1,2)$, por lo tanto la función propia es una función simétrica. En el otro caso, $\hat{P}_{12}\pi(1,2)=-\pi(1,2)$, se tiene una función antisimétrica.

Experimentalmente se ha observado que a las partículas con espín entero les corresponde $\lambda = 1$ y se les denomina bosones (γ , α , ...). Las partículas con espín semientero están asociadas con $\lambda = -1$ y se llaman fermiones (p, n, e,...).

Por ejemplo, para dos partículas sin interacción, el hamiltoniano es separable, $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$, así, $\Psi(r_1, r_2) = \psi_a(1)\psi_b(2)$ y $E = \varepsilon_a + \varepsilon_b$, en donde

$$\hat{h}_i \psi_{a/b} = \varepsilon_{a/b} \psi_{a/b}. \quad (8.5)$$

Note que $\Psi = \psi_b(1)\psi_a(2)$ también es solución con la misma energía. Ninguna de las soluciones anteriores es función propia del operador de permutación, pero si lo son las siguientes combinaciones

$$\begin{aligned} \Psi_S(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)] \\ \Psi_A(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \end{aligned} \quad (8.6)$$

En general, para N fermiones, la forma más sencilla de generar funciones antisimétricas consiste en aprovechar las propiedades de los determinantes. A la función

$$\Psi_A(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (8.7)$$

se le denomina determinante de Slater y cumple con las propiedades,

$$\begin{aligned} 1) \quad \hat{P}_{ij} \Psi_A &= -\Psi_A \\ 2) \quad \text{si } \psi_i &= \psi_j \Rightarrow \Psi_A = 0 \end{aligned} \quad (8.8)$$

Observe que este comportamiento está en concordancia con el principio de exclusión.

A $T=0K$, la energía de N bosones no interactuantes resulta ser $E_{BOSE} = N\varepsilon_1$, mientras

que para los fermiones, $E_{FERMI} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$.

8.2. El átomo de helio

Para un átomo de dos electrones, el hamiltoniano no es separable,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - Zq^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) - q^2\frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}, \quad (8.9)$$

por lo que es necesario resolver directamente la ecuación en derivadas parciales.

Como aproximación inicial suponga que la repulsión entre los electrones es pequeña. En este caso el hamiltoniano es separable,

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{h}_1^{(hidro)} + \hat{h}_2^{(hidro)}, \quad (8.10)$$

y la solución toma la forma

$$\Psi^{(0)}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)], \quad E^{(0)} = \varepsilon_a^{(hidro)} + \varepsilon_b^{(hidro)}, \quad (8.11)$$

en donde las funciones monoeléctricas y sus energías son solución del hamiltoniano de una partícula,

$$\hat{h}_i^{(hidro)}\psi_i = \varepsilon_i^{(hidro)}\psi_i, \quad \varepsilon_i^{(hidro)} = \varepsilon_{n_i}, \quad \psi_i = |n_i l_i m_i\rangle_{\frac{1}{2}, m_{s_i}}. \quad (8.12)$$

Dado que el espín es un momento angular, sus funciones propias cumplen con las propiedades descritas con anterioridad. Para $s = \frac{1}{2}$, se denotan en la forma

$$|\alpha\rangle \equiv \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle, \quad |\beta\rangle \equiv \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle, \quad (8.13)$$

y son ortogonales,

$$\delta_{m_s, m'_s} = \left\langle \frac{1}{2}, m'_s \left| \frac{1}{2}, m_s \right\rangle. \quad (8.14)$$

Tomando en cuenta la propiedad de antisimetría, para el estado basal del helio ($1s^2$) se tiene que

$$\Psi_0^{(0)}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

$$E_0^{(0)} = 2\varepsilon_{1s} = -\frac{q^2}{a'_0} Z^2. \quad (8.15)$$

Para estimar la contribución de la repulsión electrónica, se puede calcular el valor promedio de este operador usando la función aproximada. Esta contribución puede considerarse como una corrección,

$$E_0^{(1)} = \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle. \quad (8.16)$$

Observe que la suma de ambos términos coincide con el valor promedio de la energía para la función aproximada,

$$\left\langle \Psi_0^{(0)} \left| \hat{H} \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle = E_0^{(0)} + E_0^{(1)}. \quad (8.17)$$

Dado que $\psi_{1s}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a'_0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, en donde $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, entonces

$$E_0^{(1)} = \frac{1}{2} \left\langle \psi_{1s} \psi_{1s} \left| \frac{q^2}{r_{12}} \right| \psi_{1s} \psi_{1s} \right\rangle \langle \alpha\beta - \beta\alpha | \alpha\beta - \beta\alpha \rangle, \quad (8.18)$$

en donde se asume explícitamente la notación siguiente

$$\langle fg | hi \rangle = \langle f(1)g(2) | h(1)i(2) \rangle. \quad (8.19)$$

La parte de espín se puede evaluar directamente,

$$\begin{aligned} \langle \alpha\beta - \beta\alpha | \alpha\beta - \beta\alpha \rangle &= \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle - \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle - \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \beta \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle, \\ &= 2 \end{aligned} \quad (8.20)$$

así,

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_{1s} \psi_{1s} | \frac{q^2}{r_{12}} | \psi_{1s} \psi_{1s} \rangle. \quad (8.21)$$

Para calcular el valor de la integral espacial se usa el desarrollo de r_{12}^{-1} en armónicos esféricos (que es muy utilizado en electrostática),

$$\frac{1}{r_{12}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_l(r_1, r_2) Y_{lm}^*(1) Y_{lm}(2), \quad (8.22)$$

en donde

$$f_l(r_1, r_2) = \frac{1}{2l+1} \begin{cases} \frac{1}{r_1} \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^l, & r_2 < r_1 \\ \frac{1}{r_2} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^l, & r_2 \geq r_1 \end{cases}. \quad (8.23)$$

Así, cuando sólo hay funciones hidrogenoides tipo s,

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{as} \psi_{bs} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{cs} \psi_{ds} \rangle \\ &= \int R_{a0}(1) R_{b0}(2) R_{c0}(1) R_{d0}(2) \frac{1}{r_{12}} Y_{00}^*(1) Y_{00}^*(2) Y_{00}(1) Y_{00}(2) d1d2 \\ &= 4\pi Y_{00}^*(1) Y_{00}(2) \sum_{lm} \int R_{a0}(1) R_{b0}(2) R_{c0}(1) R_{d0}(2) f_l(r_1, r_2) Y_{lm}^*(1) Y_{00}(1) Y_{00}^*(2) Y_{lm}(2) d1d2 \\ &= \sum_{lm} \int R_{a0}(1) R_{b0}(2) R_{c0}(1) R_{d0}(2) f_l(r_1, r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \langle lm|00 \rangle \langle 00|lm \rangle \quad (8.23) \\ &= \sum_{lm} \delta_{l0} \delta_{m0} \langle 00|lm \rangle \int_0^{\infty} R_{a0}(1) R_{c0}(1) r_1^2 \left[\int_0^{\infty} R_{b0}(2) R_{d0}(2) f_l(r_1, r_2) r_2^2 dr_2 \right] dr_1 \\ &= \int_0^{\infty} R_{a0}(1) R_{c0}(1) r_1^2 \left[\int_0^{\infty} R_{b0}(2) R_{d0}(2) f_0(r_1, r_2) r_2^2 dr_2 \right] dr_1 \\ &= \int_0^{\infty} R_{a0}(r_1) R_{c0}(r_1) r_1^2 \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} R_{b0}(r_2) R_{d0}(r_2) r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} R_{b0}(r_2) R_{d0}(r_2) r_2 dr_2 \right] dr_1 \end{aligned}$$

Entonces

$$\begin{aligned}
E_0^{(1)} &= \left(\frac{2Z}{a'_0} \right)^6 \frac{q^2}{4} \int_0^\infty e^{-\frac{2Zr_1}{a'_0}} r_1^2 \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-\frac{2Zr_2}{a'_0}} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{2Zr_2}{a'_0}} r_2 dr_2 \right] dr_1, \\
&= \left(\frac{2Z}{a'_0} \right)^{6-5} \frac{q^2}{4} \int_0^\infty e^{-x} x^2 \left[\frac{1}{x} \int_0^x e^{-y} y^2 dy + \int_x^\infty e^{-y} y dy \right] dx
\end{aligned} \tag{8.24}$$

en donde $x = 2Zr_1/a'_0$ y $y = 2Zr_2/a'_0$. Y aplicando la integración por partes, se obtiene

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{4} \frac{Zq^2}{2a'_0}. \tag{8.25}$$

Por tanto,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -\frac{q^2}{a'_0} \left(Z^2 - \frac{5}{8}Z \right) = \frac{q^2 Z^2}{a'_0} \left(1 - \frac{5}{8Z} \right). \tag{8.26}$$

Es importante comentar que la corrección toma su valor máximo para $Z = 1$, en donde representa $5/8 = 0.375 = 37.5\%$ con respecto a la aproximación inicial. Además, la contribución relativa de la repulsión disminuye cuando Z crece. Sin embargo, se puede concluir que la repulsión electrónica no representa un efecto pequeño.

El potencial de ionización, en este modelo, resulta ser

$$I = E^+ - E = -\frac{Z^2 q^2}{2a_0} + \frac{Z^2 q^2}{a_0} \left(1 - \frac{5}{8Z} \right) = \frac{Z^2 q^2}{2a_0} \left(1 - \frac{5}{4Z} \right). \tag{8.27}$$

Esta expresión permite definir una carga nuclear efectiva sobre el último electrón del átomo, en este caso

$$I \equiv \frac{Z_{eff}^2 q^2}{2a_0}, \tag{8.28}$$

en donde $Z_{eff} = Z \sqrt{1 - 5/(4Z)} < Z$. Para el helio, en esta aproximación, la carga nuclear efectiva resulta ser igual a 1.22, por lo que un orbital hidrogenoide 1s apantallan al núcleo en 0.78 unidades de carga. Al aumentar Z , este modelo predice que el apantallamiento del orbital 1s tiende a uno.

Para el primer estado excitado ($1s^1 2s^1$), se pueden construir cuatro funciones antisimétricas,

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)] \alpha(1)\alpha(2) \\
 \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)] \beta(1)\beta(2) \\
 \Psi_3 &= \frac{1}{2} [\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)] [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\
 \Psi_4 &= \frac{1}{2} [\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) + \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]
 \end{aligned} \tag{8.29}$$

La integrales de espín son fáciles de evaluar. Para las primeras dos funciones, la integral del espín es uno. En los dos últimos casos, es necesario simplificar previamente,

$$\langle \alpha\beta \pm \beta\alpha | \alpha\beta \pm \beta\alpha \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle + \langle \beta | \beta \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle \pm \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle \pm \langle \beta | \alpha \rangle \langle \alpha | \beta \rangle = 2. \tag{8.30}$$

Para la parte espacial,

$$\begin{aligned}
 &\langle \psi_{1s}\psi_{2s} \pm \psi_{2s}\psi_{1s} | \frac{q^2}{r_{12}} | \psi_{1s}\psi_{2s} \pm \psi_{2s}\psi_{1s} \rangle \\
 &= \langle 1s2s | \frac{q^2}{r_{12}} | 1s2s \rangle + \langle 2s1s | \frac{q^2}{r_{12}} | 2s1s \rangle \pm \langle 1s2s | \frac{q^2}{r_{12}} | 2s1s \rangle \pm \langle 2s1s | \frac{q^2}{r_{12}} | 1s2s \rangle, \\
 &= 2[J \pm K]
 \end{aligned} \tag{8.31}$$

en donde

$$J \equiv \langle 1s2s | \frac{q^2}{r_{12}} | 1s2s \rangle, \quad K \equiv \langle 2s1s | \frac{q^2}{r_{12}} | 1s2s \rangle, \tag{8.32}$$

y se les denomina integral coulombica y de intercambio, respectivamente. Así,

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \epsilon_{1s}^{(hidro)} + \epsilon_{2s}^{(hidro)} + J \pm K. \tag{8.33}$$

Al evaluar las integrales siguiendo la ecuación (8.23), se obtiene que ambas integrales son positivas,

$$J = \frac{Zq^2}{a'_0} \frac{17}{81}, \quad K = \frac{Zq^2}{a'_0} \frac{16}{729}, \tag{8.34}$$

sin embargo, $J > K$. Por lo tanto, las primeras tres funciones son degeneradas y tienen menor energía que la cuarta función y la separación entre estos estados es igual al doble de la integral de intercambio.

8.3. El espín total

En un sistema de N electrones, el momento angular de espín total es la suma de los espines individuales, recordando que el momento angular es un vector. Para dos partículas,

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2, \quad (8.35)$$

en donde los operadores de diferentes partículas conmutan, $[S_{1i}, S_{2j}] = 0$. Así,

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2. \quad (8.36)$$

Como

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-), \quad \hat{S}_y = \frac{i}{2}(\hat{S}_- - \hat{S}_+), \quad (8.37)$$

entonces

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+} + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-}. \quad (8.38)$$

Además

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}. \quad (8.39)$$

Utilizando las propiedades de los operadores del momento angular, se obtienen las siguientes expresiones para las funciones propias del operador de espín:

| | $ \alpha\rangle$ | $ \beta\rangle$ |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| \hat{S}^2/\hbar^2 | $\frac{3}{4} \alpha\rangle$ | $\frac{3}{4} \beta\rangle$ |
| \hat{S}_z/\hbar | $\frac{1}{2} \alpha\rangle$ | $-\frac{1}{2} \beta\rangle$ |
| \hat{S}_+/\hbar | 0 | $ \alpha\rangle$ |
| \hat{S}_-/\hbar | $ \beta\rangle$ | 0 |

Así,

$$\hat{S}^2\Psi_1 = 2\hbar^2\Psi_1 \quad S=1 \quad \hat{S}_z\Psi_1 = \hbar\Psi_1 \quad M_S=1$$

$$\hat{S}^2\Psi_2 = 2\hbar^2\Psi_2 \quad S=1 \quad \hat{S}_z\Psi_2 = -\hbar\Psi_2 \quad M_S=-1$$

$$\hat{S}^2\Psi_3 = 2\hbar^2\Psi_3 \quad S=1 \quad \hat{S}_z\Psi_3 = 0\hbar\Psi_3 \quad M_S=0$$

$$\hat{S}^2\Psi_4 = 0\hbar^2\Psi_4 \quad S=0 \quad \hat{S}_z\Psi_4 = 0\hbar\Psi_4 \quad M_S=0$$

Por tanto, estas funciones son funciones propias de \hat{S}^2 y \hat{S}_z y su degeneración está asociada con el espín total. Las tres primeras corresponden a un triplete, mientras que la cuarta es un singulete.

8.4. Problemas

1. Considere un sistema tridimensional formado por tres partículas que no interactúan entre sí. Si éstas se mueven en el potencial $V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}k\mathbf{r}^2$. Obtenga la función de onda y la energía del estado basal, a) si son fermiones, b) si son bosones.
2. Veinte fermiones sin interacción mutua se encuentran encerrados en una caja cúbica de volumen $8L^3$. Calcule la energía del estado basal del sistema.
3. Muestre que el operador del cuadrado del momento angular de dos partículas, $\hat{L}^2 = (\hat{L}_1 + \hat{L}_2)^2$, puede escribirse como: $\hat{L}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + 2\hat{L}_{13}\hat{L}_{23} + \hat{L}_{1+}\hat{L}_{2-} + \hat{L}_{1-}\hat{L}_{2+}$.
4. Si $|\alpha\rangle = \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$ y $|\beta\rangle = \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$ son las funciones propias de los operadores del momento angular de espín, \hat{S}^2 y \hat{S}_z , demuestre que se cumplen las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2|\alpha\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|\alpha\rangle & \hat{S}^2|\beta\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2|\beta\rangle \\ \hat{S}_3|\alpha\rangle &= \frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle & \hat{S}_3|\beta\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar|\beta\rangle \\ \hat{S}_+|\alpha\rangle &= 0 & \hat{S}_+|\beta\rangle &= \hbar|\alpha\rangle \\ \hat{S}_-|\alpha\rangle &= \hbar|\beta\rangle & \hat{S}_-|\beta\rangle &= 0 \end{aligned}$$