

Sistemas de partículas idênticas

- Além da generalização da equação de Schrödinger, a extensão da Mecânica Quântica para a análise de sistemas atômicos multielétrônicos depende do chamado Princípio de Pauli, o qual condiciona o comportamento coletivo das partículas (elétrons, prótons, quarks, fótons, ...) que constituem um dado sistema.
- A não existência de trajetórias definidas (incertezas na posição) para uma partícula, e a impossibilidade de diferenciá-las entre si (indistinguiabilidade) implicam restrições para a função de onda que descreve o comportamento de um sistema de partículas.
- Para um sistema constituído pelas partículas 1 e 2, caracterizada pela função de onda $\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, t)$, a probabilidade de se encontrar a partícula 1 em um volume $d^3\vec{r}_a$ em torno de $\vec{r}_a$, e a partícula 2 em um volume $d^3\vec{r}_b$ em torno de $\vec{r}_b$ é dada por

$$|\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, t)|^2 d^3\vec{r}_a d^3\vec{r}_b \quad (\text{em um instante } t)$$

- Se as partículas são idênticas e indistinguíveis, a probabilidade de encontrar a partícula 2 nas vizinhanças de $\vec{r}_a$, e a partícula 1 nas vizinhanças de $\vec{r}_b$ deve ser igual ao caso anterior, ou seja,

$$\left| \Psi(\vec{r}_b, \vec{r}_a, t) \right|^2 = \left| \Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, t) \right|^2$$

Assim,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Psi(\vec{r}_b, \vec{r}_a, t) = \Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, t) & \text{(função de onda simétrica)} \\ \text{ou} & \\ \Psi(\vec{r}_b, \vec{r}_a, t) = -\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, t) & \text{(função de onda antissimétrica)} \end{array} \right.$$

“ A função de onda de um sistema de partículas deve ser simétrica ou antissimétrica quanto a troca de partículas. ”

- Para sistemas de partículas $(1, 2, \dots, N)$ livres, ou sob a ação de forças independentes (só atuam nas respectivas partículas, independentemente das demais) e não interagem entre si, a energia potencial pode ser expressa como

$$V(1, 2, \dots, N) = V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) + \dots + V_N(\vec{r}_N)$$

a solução geral é dada pela combinação linear de soluções do tipo

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N)$$

onde cada solução estacionária Ψ_i satisfaz a equação de Schrödinger para uma partícula,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 + V_i \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r})$$

- No entanto, como se pode verificar, para duas partículas, a solução

$$\Psi(1, 2) = \Psi_1(\vec{r}_a) \Psi_2(\vec{r}_b)$$

não satisfaz o critério de simetria, ou antissimetria,

$$|\Psi(2, 1)|^2 \neq |\Psi(1, 2)|^2$$

• Assim, a função de onda do sistema deve ser

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) + \Psi_2(\vec{r}_1) \Psi_1(\vec{r}_2) \right] \quad (\text{simétrica})$$

ou

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) - \Psi_2(\vec{r}_1) \Psi_1(\vec{r}_2) \right] \quad (\text{antissimétrica})$$

• Se as partículas se encontram confinadas sob a ação de um mesmo potencial,

$$\Psi_1(\vec{r}) = \Psi_2(\vec{r}) = \Psi_n(\vec{r}) \quad \text{onde } \underline{n} \text{ representa um ou mais dos quânticos que caracterizam os estados estacionários de cada partícula.}$$

a solução pode ser expressa como

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_n(1) \Psi_n(2) \pm \Psi_n(2) \Psi_n(1) \right]$$

• Assim, a função de onda do sistema deve ser

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) + \Psi_2(\vec{r}_1) \Psi_1(\vec{r}_2) \right] \quad (\text{simétrica})$$

ou

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) - \Psi_2(\vec{r}_1) \Psi_1(\vec{r}_2) \right] \quad (\text{antissimétrica})$$

• Se as partículas se encontram confinadas sob a ação de um mesmo potencial,

$$\Psi_1(\vec{r}, \vec{s}) = \Psi_2(\vec{r}, \vec{s}) = \Psi_\alpha(\vec{r}, \vec{s}) \quad \text{onde } \alpha \text{ representa um ou mais dos quânticos que caracterizam os estados estacionários de cada partícula.}$$

a solução pode ser expressa como

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_\alpha(1) \Psi_\beta(2) \pm \Psi_\alpha(2) \Psi_\beta(1) \right]$$

$$\alpha, \beta \rightarrow (n, l, m_l, m_s) \\ (\text{elétrons em um átomo})$$

Princípio de Pauli

- O fato da função de onda total de elétrons (livres ou confinados em um átomo) ser antissimétrica é equivalente ao chamado Princípio de Pauli, a partir do qual os resultados da espectroscopia atômica foram explicados.
- Segundo Pauli (1925) não pode haver mais que um elétron associado a um mesmo estado quântico (n, l, m_l, m_s) ou, resumidamente,

"Dois elétrons não podem ocupar um mesmo estado quântico".

- De fato, para dois elétrons, se a ~~combinatória~~ função de onda total for antissimétrica quando os respectivos nos quânticos forem iguais,
 $(n'=n, l'=l, m_l'=m_l, m_s'=m_s) \Leftrightarrow \alpha = \beta,$

$$\Psi^A(1,2) = \Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) - \Psi_\alpha(2)\Psi_\beta(1) = 0 \quad (\alpha = \beta)$$

- Ao se levar em conta o spin do elétron, a função de onda total pode ser expressa como

$$\psi_{\text{electron}} = \psi_{\text{nuclear}}(\vec{r}) \chi(m_s) \quad \begin{cases} \chi(1/2) = \chi_+ = |\uparrow\rangle = |\text{up}\rangle = |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} & m_s = 1/2 \\ \chi(-1/2) = \chi_- = |\downarrow\rangle = |\text{down}\rangle = |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} & m_s = -1/2 \end{cases}$$

- Como a função de onda total deve ser antisimétrica quanto a troca de partículas, para um sistema de dois elétrons,

$$\psi^A(1,2) = \begin{cases} \psi^A(1,2) \chi^S(1,2) \\ \text{ou} \\ \psi^S(1,2) \chi^A(1,2) \end{cases}$$

- Para um sistema de dois elétrons, a componente de spin apresenta três estados simétricos (χ^S),

$$\left(\text{tripleto} \right) \begin{cases} \chi_{1,1}(1,2) = \chi_+(1) \chi_+(2) & S=1 \quad m_s=1 & (1/2, 1/2) \\ \chi_{1,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1) \chi_-(2) + \chi_+(2) \chi_-(1)] & S=1 \quad m_s=0 & (1/2, -1/2) + (-1/2, 1/2) \\ \chi_{1,-1}(1,2) = \chi_-(1) \chi_-(2) & S=1 \quad m_s=-1 & (-1/2, -1/2) \end{cases}$$

e um estado antisimétrico (χ^A).

$$\left(\text{singleto} \right) \quad \chi_{0,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1) \chi_-(2) - \chi_+(2) \chi_-(1)] \quad S=0 \quad m_s=0 \quad (1/2, -1/2) + (-1/2, 1/2)$$

Interação de troca = acoplamento entre spin e posição

- se dois elétrons com spins paralelos ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), associados a um dos tripletos lineares (χ^S) estão tão próximos tal que

$$\psi_a(1) \approx \psi_a(2) \quad \text{e} \quad \psi_b(1) \approx \psi_b(2)$$

a componente espacial da função de onda (antissimétrica) é praticamente nula,

$$\psi^A_{(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_a(1) \psi_b(2) - \underbrace{\psi_a(2)}_{\psi_b(2)} \underbrace{\psi_b(1)}_{\psi_a(1)} \right] \approx 0$$

e, portanto, a densidade de probabilidade de presença será muito pequena, como os elétrons se repeliram (independentemente da força coulombiana)

- se os dois elétrons têm spins antiparalelos ($\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$), como no estado singlete (χ^A), a componente espacial (simétrica) é praticamente igual a

$$\psi^S_{(1,2)} = \sqrt{2} \psi_a(1) \psi_b(2)$$

e a densidade de probabilidade de presença será muito maior, como os elétrons se atraíssem.

- Esse fenômeno tipicamente quântico, devido ao spin e às propriedades coletivas das partículas é responsável pela resistência de um sólido à compressão, e pela ligação covalente na formação de uma molécula.

Bósons e férmions

- a relação entre o spin das partículas e o caráter da função de onda de um sistema implica a divisão das partículas em duas categorias:
 - férmions: partículas de spin semi-inteiro, como elétrons, múons, neutrinos. Prótons e nêutrons são representados por funções de onda antissimétricas pela troca de partículas.
 - bósons: partículas de spin inteiro, como pions (0), fôtons (1), deuterons (1) e partículas α (1), são representados por funções de onda simétricas pela troca de partículas.