

## Capítulo 12

# Partículas Idênticas

Até este ponto estudamos sistemas que contém apenas uma partícula. Todavia, um grande número de sistemas reais apresenta mais de uma partícula e muitas dessas são iguais. Por exemplo, um átomo de hélio apresenta dois elétrons e um núcleo, enquanto que uma molécula de hidrogênio possui dois elétrons e dois prótons. Neste capítulo vamos analisar as conseqüências de um sistema quântico possuir partículas idênticas. Uma diferença grande entre sistemas clássicos e quânticos apresentando partículas idênticas é que classicamente estas são distinguíveis ao passo que o mesmo não ocorre no contexto quântico.

Em Física Clássica, duas partículas idênticas são distinguíveis já que suas trajetórias podem ser bem determinadas e com isso podemos segui-las e distingui-las. O mesmo não ocorre em Mecânica Quântica: como bem sabemos o conceito de trajetória não faz sentido quanticamente e além disso não existe nenhum aparato experimental que possa identificar qual das partículas idênticas encontra-se em um dado estado. Lembre-se que o simples fato de observarmos uma partícula, *i.e.* fazermos medidas sobre ela, faz com que suas propriedades sejam alteradas de maneira não controlada, não permitindo assim a sua identificação precisa. O fato de partículas idênticas serem indistinguíveis leva a existência de novos fenômenos os quais não têm análogos clássicos.

### 12.1 Estados de partículas idênticas

Para entendermos quais as conseqüências da existência de partículas indistinguíveis, consideremos um sistema com duas partículas idênticas, *e.g.* dois elétrons. A densidade de probabilidade de encontrarmos o primeiro elétron na posição  $\mathbf{x}_1$  e o segundo em  $\mathbf{x}_2$  é

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 .$$

Todavia, os dois elétrons são indistinguíveis e com isso essa densidade de probabilidade deve ser igual a de encontrar o primeiro elétron na posição  $\mathbf{x}_2$  e o segundo em  $\mathbf{x}_1$ .

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = |\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)|^2$$

Portanto, o fato dos elétrons serem indistinguíveis implica que

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)| = |\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)| , \quad (12.1)$$

ou seja,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = e^{i\alpha} \Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) , \quad (12.2)$$

onde  $\alpha$  é um número real a ser determinado. Em outras palavras, quando trocamos as coordenadas de duas partículas indistinguíveis a função de onda modifica-se apenas por uma fase. Para determinarmos os valores possíveis de  $\alpha$  troquemos duas vezes as coordenadas das duas partículas.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = e^{i\alpha} \Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = e^{i\alpha} \left( e^{i\alpha} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \right) = e^{i2\alpha} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (12.3)$$

Logo, os valores possíveis de  $\alpha$  são 0 e  $\pi$ . Para  $\alpha = 0$ , temos que as funções de onda são simétricas

$$\Psi_S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Psi_S(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) , \quad (12.4)$$

ao passo que  $\alpha = \pi$  está associado a funções de onda anti-simétricas

$$\Psi_A(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = - \Psi_A(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) . \quad (12.5)$$

Até este ponto consideramos apenas que o único grau de liberdade como sendo a coordenada da partícula. Como sabemos, partículas com

spin não nulo possuem um grau de liberdade adicional associado ao spin o qual deve ser considerado quando analisamos a simetria do estado. Neste caso devemos impor que

$$|\mathbf{x}_1, \mathbf{S}_1; \mathbf{x}_2, \mathbf{S}_2\rangle = \pm |\mathbf{x}_2, \mathbf{S}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{S}_1\rangle, \quad (12.6)$$

onde denotamos coletivamente por  $\mathbf{S}_i(\mathbf{x}_i)$  os números quânticos associados ao spin (posição) da partícula. É importante salientar que a simetria da função de onda (estado) nada mais é do que um vínculo cinemático, o qual pode ter conseqüências dinâmicas como veremos mais tarde.

Neste ponto é importante saber quando os estados são simétricos ou anti-simétricos. No contexto da Mecânica Quântica não relativística esta escolha deve ser postulada, porém ela é determinada na teoria relativística. É possível mostrar<sup>1</sup> que partículas de spin semi-inteiro (inteiro) são descritas por estados anti-simétricos (simétricos) em teorias locais e covariantes por transformações de Lorentz possuindo um único estado fundamental. Chamamos as partículas de spin inteiro de bósons e as de spin semi-inteiro de férmions.

Aparentemente, a obrigação do uso de funções de onda simétricas ou anti-simétricas poderia tornar qualquer problema intratável já que deveríamos construir funções de onda envolvendo todas as partículas de um dado tipo no universo! Por exemplo, quando analisamos um átomo de hidrogênio não levamos em conta outros elétrons, tais como aqueles que estão no Sol. Logo, é natural questionarmos quando podemos esquecer a obrigatoriedade do uso de funções de onda simétricas ou anti-simétricas. Consideremos duas partículas idênticas que estão nos estados  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ . A função de onda simetrizada é dada por

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Psi_1(\mathbf{x}_1)\Psi_2(\mathbf{x}_2) \pm \Psi_1(\mathbf{x}_2)\Psi_2(\mathbf{x}_1). \quad (12.7)$$

A distribuição de probabilidade é então dada por

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = |\Psi_1(\mathbf{x}_1)\Psi_2(\mathbf{x}_2)|^2 + |\Psi_1(\mathbf{x}_2)\Psi_2(\mathbf{x}_1)|^2 \pm 2\text{Re}(\Psi_1^*(\mathbf{x}_1)\Psi_2^*(\mathbf{x}_2) \cdot \Psi_1(\mathbf{x}_2)\Psi_2(\mathbf{x}_1)). \quad (12.8)$$

Analisemos esta expressão para o caso em que as duas funções  $\Psi_1(\mathbf{x})$  e  $\Psi_2(\mathbf{x})$  são tais que não existe nenhum ponto em que as duas funções

<sup>1</sup>W. Pauli, Z. Phys. **31** (1925) 765.

sejam não nulas simultaneamente. Por exemplo,  $\Psi_1$  poderia descrever um elétron na Terra enquanto que  $\Psi_2$  representaria um elétron no Sol. Matematicamente, escrevemos que  $\Psi_1(\mathbf{x}) \neq 0$  somente se  $\mathbf{x} \in A$  ao passo que  $\Psi_2(\mathbf{x}) \neq 0$  somente se  $\mathbf{x} \in B$ , onde  $A$  e  $B$  são regiões do espaço tais que  $A \cap B = \emptyset$ . Nesta situação os dois últimos termos de (12.8) anulam-se e podemos esquecer a necessidade de simetrizar a função de onda já que

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = |\Psi_1(\mathbf{x}_1)|^2 \times |\Psi_2(\mathbf{x}_2)|^2 .$$

## 12.2 Evolução temporal e estatística

Já que as interações de duas partículas idênticas são iguais, a hamiltoniana que governa a dinâmica destas partículas deve ser invariante pela troca das mesmas:

$$H(1, 2) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2\mu} + V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = H(2, 1) , \quad (12.9)$$

pois  $V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = V(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$ . Uma consequência deste fato é que a evolução temporal preserva a simetria ou anti-simetria da função de onda. Para mostrar isto, basta notar que

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \pm \Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \implies H\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \pm H\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) ,$$

o que implica que

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(1, 2) = \pm i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(2, 1) .$$

Logo, as variações temporais da função de onda exibem a mesma simetria desta, com isto preservando a sua simetria na evolução temporal.

## 12.3 Alguns efeitos devidos à indistinguibilidade

Analisemos algumas consequências do fato de termos que simetrizar (anti-simetrizar) a função de onda de partículas idênticas. Consideremos inicialmente o impacto da simetrização sobre os níveis de energia e sua degenerescência.

### Efeito nos níveis de energia

Seja um sistema unidimensional com duas partículas confinadas em uma caixa de lado  $a$  as quais não interagem entre si. A hamiltoniana governando este sistema é dada por

$$H = \frac{p_1^2}{2\mu} + \frac{p_2^2}{2\mu}, \quad (12.10)$$

com  $0 \leq x_{1(2)} \leq a$ . No caso de uma única partícula na caixa temos que os níveis de energia e seus respectivos autoestados são dados por

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} n^2 \quad \text{e} \quad u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \quad (12.11)$$

onde  $n = 1, 2, \dots$ .

Analisemos inicialmente o caso das duas partículas serem *distinguíveis*. Pode-se demonstrar (faça-o) que os autoestados da hamiltoniana e seus respectivos autovalores são dados por

$$\Psi_{n_1 n_2}(x_1, x_2) = u_{n_1}(x_1) \times u_{n_2}(x_2) \quad \text{com} \quad E_{n_1 n_2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} (n_1^2 + n_2^2), \quad (12.12)$$

onde os estados  $u_n$  estão definidos em (12.11). Os primeiros quatro níveis de energia e suas degenerescências são

estado	energia	autoestados	degenerescência
fundamental	$2 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$\Psi_{11}$	1
primeiro excitado	$5 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$\Psi_{12}$ e $\Psi_{21}$	2
segundo excitado	$8 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$\Psi_{22}$	1
terceiro excitado	$10 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$\Psi_{13}$ e $\Psi_{31}$	2

No caso de termos bósons de spin zero, isto é, da função de onda ser simétrica temos que os quatro primeiros níveis de energia e respectivas

autofunções são

estado	energia	autoestados	degenerescência
fundamental	$2 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$\Psi_{11}$	1
primeiro excitado	$5 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$\Psi_{12} + \Psi_{21}$	1
segundo excitado	$8 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$\Psi_{22}$	1
terceiro excitado	$10 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$\Psi_{13} + \Psi_{31}$	1

Portanto, para bósons os níveis de energia são os mesmos que no caso de partículas indistinguíveis de mesma massa, porém todos os estados dos bósons são não degenerados. Vemos aqui claramente que o vínculo da função de onda ser simétrica diminuiu as degenerescências que existem no caso de partículas distinguíveis.

A situação é mais complicada no caso de férmions, já que devemos levar em conta a parte do estado associada ao spin. Para sermos mais concretos, consideremos que as partículas têm spin 1/2. Visto que a hamiltoniana do sistema não depende do spin, temos que os autoestados desta são da forma

$$\Psi_{n_1 n_2} \times \xi(s_1, s_2), \quad (12.13)$$

onde  $\Psi_{n_1 n_2}$  descreve a parte espacial e  $\xi$  está associada ao spin. Neste ponto é mais conveniente escrever a parte de spin do estado na base acoplada; vide capítulo 11. Assim sendo, temos que o momento angular total pode assumir dois valores  $j = 0$  e  $1$ . No caso  $j = 0$  existe apenas um estado dado por

$$\xi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1), \quad (12.14)$$

onde  $\alpha_i$  ( $\beta_i$ ) é o estado de spin para cima (baixo) da partícula  $i$ . Note que este estado é anti-simétrico na troca das partículas. Para  $j = 1$  temos três estados  $\xi_S(m)$  dados por

$$\begin{aligned} \xi_S(1) &= \alpha_1 \alpha_2 \\ \xi_S(0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1); \end{aligned} \quad (12.15)$$

$$\xi_S(-1) = \beta_1 \beta_2 \quad (12.16)$$

os quais são simétricos pela troca das partículas.

Há duas maneiras de obter que o estado (12.13) seja anti-simétrico quando trocamos as duas partículas: podemos ter a parte espacial simétrica e a de spin anti-simétrica, ou a parte de spin simétrica e a espacial anti-simétrica. Isto implica que os quatro primeiros níveis de energia são

estado	energia	autoestados	degenerescência
fundamental	$2 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$\Psi_{11} \times \xi_A$	1
primeiro excitado	$5 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$(\Psi_{12} + \Psi_{21}) \times \xi_A$ $(\Psi_{12} - \Psi_{21}) \times \xi_S$	4
segundo excitado	$8 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$\Psi_{22} \times \xi_A$	1
terceiro excitado	$10 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}$	$(\Psi_{13} + \Psi_{31}) \times \xi_A$ $(\Psi_{13} - \Psi_{31}) \times \xi_S$	4

Se não tivéssemos que anti-simetrizar o estado, os níveis de energia das duas partículas deveriam ser os mesmos do caso de partículas indistinguíveis, porém a sua degenerescência deveria ser  $2 \times 2$  vezes maior já que há quatro estados de spin possíveis. Quando impomos que o estado deve ser anti-simétrico vemos que os níveis de energia ainda são os mesmos, porém as degenerescências são bastante alteradas. O estado fundamental continua sendo não degenerado, exibindo momento angular total nulo. Por outro lado, os outros estados são degenerados, mas a degenerescência não é quatro vezes maior que a esperada para partículas indistinguíveis.

### Correlação espacial entre as partículas

Uma outra conseqüência interessante da simetrização dos estados é que a correlação entre a posição das partículas depende fortemente delas serem distinguíveis, bósons ou férmions. Para ver este fato, avaliemos a distância quadrática média entre duas partículas que podem ocupar os estados  $u_a$  e  $u_b$  os quais são ortogonais e normalizados.

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x_1^2 + x_2^2 - 2x_1x_2 \rangle \quad (12.17)$$

Analisemos todas as possibilidades.

**1. Partículas Indistinguíveis:** neste caso o estado é dado por

$$\Psi(x_1, x_2) = u_a(x_1) u_b(x_2) . \quad (12.18)$$

O valor médio de  $x_1^2$  pode ser facilmente escrito como

$$\begin{aligned} \langle x_1^2 \rangle_{\text{dist}} &= \int dx_1 \int dx_2 (u_a(x_1)u_b(x_2))^* x_1^2 u_a(x_1)u_b(x_2) \\ &= \int dx_1 u_a^*(x_1)x_1^2 u_a(x_1) \times \int dx_2 u_b^*(x_2)u_b(x_2) \\ &= \int dx_1 u_a^*(x_1)x_1^2 u_a(x_1) \equiv \langle x^2 \rangle_a , \end{aligned} \quad (12.19)$$

onde denotamos pelo subscrito  $a$  o estado usado para calcular a média. Analogamente, obtemos que

$$\langle x_2^2 \rangle_{\text{dist}} = \langle x^2 \rangle_b , \quad (12.20)$$

$$\langle x_1 x_2 \rangle_{\text{dist}} = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b , \quad (12.21)$$

onde  $\langle x \rangle_{a(b)} = \int dx u_{a(b)}^*(x) x u_{a(b)}(x)$ . Logo, juntando os resultados parciais acima temos que

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\text{dist}} = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b . \quad (12.22)$$

**2. Bósons ou férmions:** aqui vamos considerar o efeito da função de onda espacial ser simétrica ou anti-simétrica, a qual é dada por

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_a(x_1)u_b(x_2) \pm u_a(x_2)u_b(x_1)] , \quad (12.23)$$

onde o fator  $1/\sqrt{2}$  garante que o estado esteja propriamente normalizado se  $u_a$  e  $u_b$  o estiverem. Visando que esta função de onda não seja nula quando utilizamos o sinal negativo, restringiremo-nos ao caso em que  $a \neq b$ . Note que no caso de bósons (férmions) devemos usar a função de onda espacial simétrica (anti-simétrica) caso o estado de spin seja simétrico. Para estados de spin anti-simétricos, a parte espacial para bósons (férmions) deve ser anti-simétrica (simétrica).



Utilizando esta função de onda temos que

$$\begin{aligned} \langle x_1^2 \rangle &= \frac{1}{2} \left\{ \int dx_1 \int dx_2 x_1^2 |u_a(x_1)|^2 |u_b(x_2)|^2 \right. \\ &\quad + \int dx_1 \int dx_2 x_1^2 |u_a(x_2)|^2 |u_b(x_1)|^2 \\ &\quad \pm \int dx_1 \int dx_2 x_1^2 u_a^*(x_1) u_b^*(x_2) u_a(x_2) u_b(x_1) \\ &\quad \left. \pm \int dx_1 \int dx_2 x_1^2 u_a^*(x_2) u_b^*(x_1) u_a(x_1) u_b(x_2) \right\} , \end{aligned}$$

o que conduz a

$$\langle x_1^2 \rangle = \frac{1}{2} [\langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b] . \quad (12.24)$$

Analogamente podemos obter que

$$\langle x_2^2 \rangle = \frac{1}{2} [\langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b] , \quad (12.25)$$

$$\langle x_1 x_2 \rangle = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \pm \langle x \rangle_{ab} \langle x \rangle_{ba} , \quad (12.26)$$

onde definimos

$$\langle x \rangle_{ab} \equiv \int dx u_a^*(x) x u_b(x) . \quad (12.27)$$

Note que o último termo em (12.26) é real já que  $\langle x \rangle_{ab} = \langle x \rangle_{ba}^*$ .

Substituindo os resultados parciais acima na Eq. (12.17) temos que

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2 \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \mp 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2 , \quad (12.28)$$

ou seja,

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\text{dist}} \mp 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2 . \quad (12.29)$$

Este resultado é muito interessante pois mostra que um efeito cinemático, que é a simetrização da função de onda, pode modificar a distribuição espacial das partículas. Funções de onda simétricas fazem com que as partículas tendam a ficar mais próximas em média do que no caso de funções de onda anti-simétricas já que a última equação nos permite concluir que

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\text{simetrico}} \leq \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{\text{anti-simetrico}} .$$

Este fato na literatura é chamado de força de troca, apesar de ser apenas um efeito cinemático e não haver nenhuma força real extra atuando sobre o sistema.

**Exemplo: molécula de hidrogênio**

Analisemos qualitativamente a molécula de hidrogênio que é composta de dois elétrons e dois prótons. Tendo em vista que a massa do próton é muito maior que a dos elétrons, consideremos que os prótons estão parados numa posição fixa e concentremos a nossa atenção nos elétrons. Como o elétron tem spin  $1/2$  há dois possíveis estados de spin para o sistema: o spin total pode ser igual a 1, o que corresponde a um estado de spin simétrico ( $\xi_S$ ), ou o spin total é zero e o estado correspondente é anti-simétrico ( $\xi_A$ ).

No caso dos elétrons estarem no estado tripleto  $\xi_S$ , a função de onda espacial deve ser anti-simétrica o que implica que os elétrons têm a tendência de ficarem mais afastados entre si, como ilustrado na figura 12.1. Nesta distribuição espacial dos elétrons a força repulsiva entre os prótons não é blindada com eficiência pelos elétrons, tornando a existência de um estado ligado mais difícil.

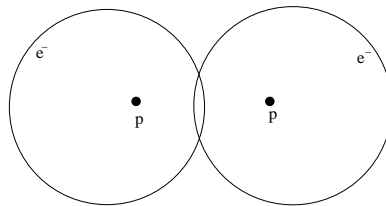


Figura 12.1: Visão muito aproximada dos elétrons num estado tripleto de spin na molécula de hidrogênio.

Por outro lado a função de onda espacial dos elétrons num estado singleto de spin deve ser simétrica, com isso os elétrons tendem a ficar mais próximos como ilustrado na figura 12.2. Nesta configuração, os elétrons não só blindam de forma eficaz a força repulsiva entre os núcleos mas também podem levar à uma força total nos prótons na direção de aproximá-los. Logo, esta configuração facilita a existência do estado ligado dos dois átomos de hidrogênio. De fato uma análise quantitativa do problema mostra que não existe estado ligado entre os átomos de hidrogênio se os elétrons se encontrarem no estado tripleto de spin,

enquanto que há a formação de  $H_2$  se os elétrons estiverem no estado singlete de spin.

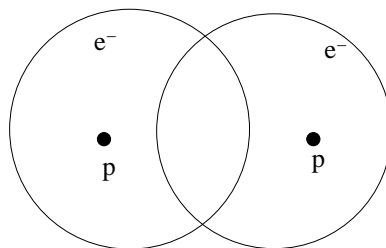


Figura 12.2: Visão muito aproximada dos elétrons num estado singlete de spin na molécula de hidrogênio.

## 12.4 Funções simétricas a anti-simétricas

Quando analisamos um problema com várias partículas, por exemplo duas, a função de onda do sistema  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  em geral não é o produto de funções dependendo apenas de uma das coordenadas, *i.e.*

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \neq u_1(\mathbf{x}_1)u_2(\mathbf{x}_2),$$

sendo que a igualdade é verificada em apenas alguns casos especiais. Porém, há situações em que é interessante utilizar uma base na qual seus vetores são dados pelo produto de funções que dependem apenas de uma coordenada. Com isso podemos escrever um estado qualquer como a combinação linear de estados dados por produtos de funções dependendo apenas de uma coordenada. Para exemplificar, consideremos a hamiltoniana de um átomo com  $N$  elétrons

$$H = \sum_{j=1}^N H_0(j) + H_I \quad (12.30)$$

onde  $H_0(j)$  contém a energia cinética da  $j$ -ésima partícula e sua interação com o núcleo

$$H_0(j) = \frac{\mathbf{p}_j^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r_j}, \quad (12.31)$$

sendo  $Z$  o número atômico do núcleo e  $r_j = |\mathbf{x}_j|$ . A energia de interação entre os elétrons é dada por

$$H_I = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (12.32)$$

com  $r_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$ .

Os autovalores e autovetores deste sistema não conhecidos exatamente. Uma maneira de obter informações sobre o sistema é desprezar a interação entre os elétrons numa primeira etapa e, posteriormente, calcular correções ao resultado obtido. Com isto devemos resolver o problema de autovalores

$$\sum_{j=1}^N H_0(j)\Psi = E\Psi, \quad (12.33)$$

o qual é separável já que cada termo da hamiltoniana agora depende apenas de uma coordenada. Conhecendo os autovalores ( $E_n$ ) e os autovetores de  $H_0$

$$H_0 u_n = E_n u_n, \quad (12.34)$$

temos que

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = u_{n_1}(\mathbf{x}_1) \times \dots \times u_{n_N}(\mathbf{x}_N) \quad (12.35)$$

cujo autovalor associado é  $E = \sum_{j=1}^N E_{n_j}$ . Numa situação como esta, devemos nos perguntar como simetrizar ou anti-simetrizar de maneira eficiente a parte espacial ou o estado do sistema.

### Funções de onda simétricas

Por simplicidade, consideremos inicialmente um sistema composto por apenas duas partículas. A função de onda simétrica construída a partir de dois estados  $u_i(\mathbf{x})$  e  $u_j(\mathbf{x})$  é dada por

$$\Psi_S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = u_i(\mathbf{x}_1)u_j(\mathbf{x}_2) + u_i(\mathbf{x}_2)u_j(\mathbf{x}_1).$$

Usualmente, os  $u_j$  são parte de uma base ortonormal já que são solução de um problema de autovalores. Neste caso, este estado simétrico não está normalizado, contudo é fácil ver que

$$\langle \Psi_S | \Psi_S \rangle = 2(1 + \delta_{ij}).$$

Portanto, a função de onda simétrica e normalizada é

$$\Psi_S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{ij})}} (u_i(\mathbf{x}_1)u_j(\mathbf{x}_2) + u_i(\mathbf{x}_2)u_j(\mathbf{x}_1)) . \quad (12.36)$$

A título de ilustração consideremos o caso de duas partículas livres, o qual pode ser obtido tomando-se  $e \rightarrow 0$  no nosso exemplo. As soluções de (12.34) são

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}}{(2\pi)^{3/2}} , \quad (12.37)$$

cujo autovalor associado é  $E = \hbar^2\mathbf{k}^2/2\mu$ . Portanto, um estado de dois bósons é dado por

$$\Psi_S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{e^{i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{x}_1} e^{i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{x}_2} + e^{i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{x}_2} e^{i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{x}_1}}{(2\pi)^{3/2}} , \quad (12.38)$$

o qual possui energia  $E = \hbar^2(\mathbf{k}_1^2 + \mathbf{k}_2^2)/2\mu$  e momento linear  $\hbar(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ .

A generalização para o caso com um número  $N$  de partículas é direta: devemos considerar todas as permutações das coordenadas nas funções de onda do produto e somá-las. Lembre-se existem  $N!$  combinações possíveis. No caso em que os  $N$  estados são diferentes, devemos dividir por  $\sqrt{N!}$  para que o estado simétrico esteja normalizado.

### Funções de onda anti-simétricas

A construção de estados anti-simétricos a partir de funções de onda que dependem apenas de uma coordenada também é simples. Iniciemos considerando o caso de duas partículas, para o qual é fácil ver que

$$\Psi_A(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_i(\mathbf{x}_1)u_j(\mathbf{x}_2) - u_i(\mathbf{x}_2)u_j(\mathbf{x}_1)) \quad (12.39)$$

é a função anti-simétrica desejada; verifique o fator  $\sqrt{2}$  é necessário para que  $\Psi_A$  esteja normalizada. Note que obrigatoriamente os estados  $u_i$  e  $u_j$  devem ser distintos para que  $\Psi_A$  não seja identicamente nula. A maneira de generalizar este resultado fica mais clara quando escrevemos que

$$\Psi_A(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} u_i(\mathbf{x}_1) & u_i(\mathbf{x}_2) \\ u_j(\mathbf{x}_1) & u_j(\mathbf{x}_2) \end{pmatrix} \quad (12.40)$$

já que o determinante troca de sinal quando trocamos duas colunas da matriz.

Por exemplo, no caso de duas partículas livres ( $e \rightarrow 0$ ), temos que a função de onda anti-simétrica é dada por

$$\Psi_A(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}_2} - e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}_2} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}_1}}{(2\pi)^{3/2}}. \quad (12.41)$$

Podemos generalizar facilmente este resultado para um número maior de partículas ( $N$ ) utilizando a expressão acima que emprega de um determinante:

$$\Psi_A(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} u_i(\mathbf{x}_1) & u_i(\mathbf{x}_2) & u_i(\mathbf{x}_3) & \cdots \\ u_j(\mathbf{x}_1) & u_j(\mathbf{x}_2) & u_j(\mathbf{x}_3) & \cdots \\ u_k(\mathbf{x}_1) & u_k(\mathbf{x}_2) & u_k(\mathbf{x}_3) & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}. \quad (12.42)$$

Note que cada linha desta matriz  $N \times N$  apresenta apenas uma das funções de onda de uma partícula ( $u$ ) avaliada nos pontos  $\mathbf{x}_j$ .

## 12.5 Átomo de hélio

Explorando a anti-simetria que o estado do átomo de hélio deve exibir vamos agora obter algumas propriedades deste átomo de maneira heurística, deixando o tratamento mais sistemático para quando discutirmos os métodos de aproximação. A hamiltoniana descrevendo um átomo de hélio é

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2\mu} - \frac{2e^2}{r_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2\mu} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (12.43)$$

onde não incluímos os efeitos devidos à massa finita do núcleo. Desprezando a interação entre os elétrons este problema é solúvel; como vimos na seção 12.4. Nesta aproximação, os autoestados de  $H$  são, vide (12.35),

$$\Psi = u_{nlm}(\mathbf{r}_1) \cdot u_{n'l'm'}(\mathbf{r}_2) \cdot \xi \quad (12.44)$$

onde  $\xi$  descreve os spins dos elétrons e  $u_{nlm}$  é solução de um problema coulombiano com número quântico principal  $n$ , momento angular orbital total  $l$  e componente  $z$  caracterizada por  $m$ . A energia associada

a este estado é

$$E_{nn'} = 4 (E_n + E_{n'}) \quad \text{com} \quad E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}, \quad (12.45)$$

com  $n (n') = 1, 2, \dots$ . Note que o autoestado aproximado acima não está, em geral, anti-simetrizado.

### Estado fundamental

O estado de mínima energia é dado por  $n = n' = 1$  e  $l = m = l' = m' = 0$ . Neste caso a parte espacial de (12.44) é automaticamente simétrica, o que implica que os spins dos elétrons devem estar na configuração anti-simétrica  $\xi_A$  com spin total  $j = 0$ ; vide (12.14).

$$\Psi_{\text{fund}} = u_{100}(\mathbf{r}_1) \cdot u_{100}(\mathbf{r}_2) \cdot \xi_A \quad (12.46)$$

$$= \frac{8}{\pi a^3} e^{-2\frac{r_1+r_2}{a}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1), \quad (12.47)$$

onde  $a$  é o raio de Bohr. A energia do estado fundamental na nossa aproximação é então dada por

$$E_{\text{fund}} = -109 \text{ eV}. \quad (12.48)$$

Todavia o valor experimental para a energia do estado fundamental é  $-78,795 \text{ eV}$ ! Claramente o fato de desprezarmos a interação entre os elétrons é a fonte desta discrepância: a energia potencial dos elétrons é positiva o que é compatível com o fato do valor experimental ser maior que o valor estimado. Intuitivamente<sup>2</sup>, poderíamos corrigir o nosso resultado acrescentando o valor médio da energia de interação entre os elétrons,

$$\left\langle \Psi_{\text{fund}} \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \Psi_{\text{fund}} \right\rangle = \frac{5e^2}{4a}. \quad (12.49)$$

Somando esta correção à nossa estimativa inicial obtemos  $E_{\text{fund}} \simeq -74.8 \text{ eV}$  que já apresenta um acordo razoável com o resultado experimental.

---

<sup>2</sup>Veremos, em outro capítulo, que de fato esta correção é a primeira ordem de uma expansão sistemática da energia.

### Estados excitados

Os estados excitados do átomo de hélio exibem um elétron no estado fundamental ( $n' = 1$ ) enquanto que o outro se encontra num estado excitado do problema de coulomb ( $n \geq 2$ ). Neste caso devemos anti-simetrizar o estado sendo que existem duas possibilidades. Na primeira a parte espacial é simétrica e a de spin é anti-simétrica

$$\{u_{100}(\mathbf{r}_1)u_{nlm}(\mathbf{r}_2) + u_{100}(\mathbf{r}_2)u_{nlm}(\mathbf{r}_1)\} \cdot \xi_A . \quad (12.50)$$

Estes estados são chamados de parahélio e possuem spin total nulo. Na segunda possibilidade, a parte espacial é anti-simétrica e a de spin é simétrica

$$\{u_{100}(\mathbf{r}_1)u_{nlm}(\mathbf{r}_2) - u_{100}(\mathbf{r}_2)u_{nlm}(\mathbf{r}_1)\} \cdot \xi_S , \quad (12.51)$$

sendo estes estados chamados de ortohélio. Estes estados possuem spin total igual a 1, conseqüentemente exibindo três estados para cada energia, *i.e.* eles formam tripletos.

Na nossa aproximação os estados parahélio e ortohélio possuem a mesma energia

$$E_n^{\text{orto}} = E_n^{\text{para}} = 4 (E_1 + E_n) . \quad (12.52)$$

Todavia, a correlação entre a posição dos elétrons é diferente para funções de onda simétricas e anti-simétricas, o que implica que as correções para as energias destes estado são diferentes. Como vimos, os elétrons no estado com parte espacial simétrica ficam mais próximos em média do que no caso da parte espacial ser anti-simétrica; vide seção (12.3). Portanto, a correção devida à energia potencial de interação entre os elétrons será maior no caso de funções espaciais simétricas, acarretando que os estados de parahélio possuem uma energia maior que os de ortohélio com mesmos números quânticos.

Esboçamos na Figura 12.1 os níveis de energia do átomo de hélio e suas respectivas energias. Podemos ver neste figura a diferença de energia entre os estados de parahélio e ortohélio. Mais ainda, o leitor atento deve ter notado que os estados associados ao mesmo  $n$  mas com diferentes  $l$ 's não são degenerados como a nossa aproximação prevê. Podemos argumentar que os estados com maior  $l$  possuem uma energia mais alta, já que valor médio de  $r$  cresce com com o momento angular



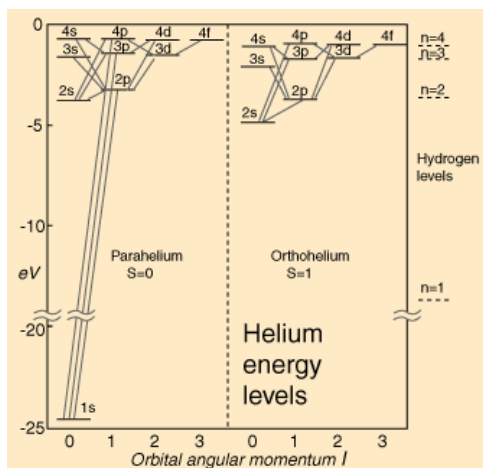


Figura 12.3: Esboço dos níveis de energia do átomo de hélio e seus respectivos estados. Os valores da energia foram deslocados por  $+54,4$  eV .

( $l$ ). Com isto, elétrons com maior  $l$  encontram-se em média mais longe do núcleo, permitindo que o elétron no estado fundamental blinde de maneira mais eficiente a carga do núcleo. Uma vez que a carga efetiva do núcleo vista pelo elétron no estado excitado decresce com  $l$  aumentando, temos que a energia deste elétron aumenta, fazendo com que ele esteja menos ligado ao átomo.

## 12.6 Tabela Periódica

Na seção anterior vimos que podemos entender qualitativamente o átomo de hélio quando fazemos aproximações muito simples e consideramos que o estado dos seus elétrons é anti-simétrico. Isto motivamos nos a aplicar o mesmo raciocínio para outros átomos. Analogamente ao que fizemos no caso do átomo de hidrogênio, vamos inicialmente desprezar a interação entre os elétrons em (12.30) e utilizar as autofunções (12.34) de  $H_0$  como uma base. Estes auto-estados são denominados orbitais, os quais, como vimos anteriormente, encontram-se

determinados pelo número quântico principal ( $n$ ), seu momento angular total ( $\ell$ ) e sua componente  $z$  ( $m$ ). Vamos construir a configuração eletrônica dos átomos preenchendo os orbitais de mais baixa energia até que todos os elétrons tenham sido colocados para um determinado átomo. Tendo em vista o princípio da exclusão de Pauli só podemos colocar dois elétrons em cada orbital os quais terão spins opostos. Logo, cada nível de energia de  $H_0$  pode conter no máximo  $2n^2$  elétrons.

Neste ponto é conveniente introduzir um pouco da notação. Designamos os estados (orbitais)  $|n\ell m\rangle \equiv nL$  onde  $L = S, P, D, F$  para  $\ell = 0, 1, 2, 3$  respectivamente. Note que nesta notação a componente  $z$  do momento angular orbital não é especificada. Se o átomo possui  $k$  elétrons no orbital  $nL$  indicamos isto através de  $(nL)^k$ . É também praxe caracterizar o estado fundamental dos átomos através de

$${}^{2S+1}L_J,$$

onde  $S$  é o spin total do átomo,  $L$  seu momento angular orbital total e  $J$  o momento angular total. Por exemplo, o átomo de hidrogênio possui apenas um elétron e sua configuração eletrônica é  $1s$ . O estado fundamental do átomo de hidrogênio possui  $\ell = 0$ ,  $s = 1/2$  e  $J = 1/2$  o que é representamos por  ${}^2S_{1/2}$ . No caso do átomo de hélio que possui dois elétrons temos que a configuração eletrônica de seu estado fundamental é  $(1s)^2$  e o seu estado fundamental é  ${}^1S_0$ .

As soluções básicas (12.34) que estamos empregando apresentam a degenerescência acidental de que os estados com mesmo  $n > 1$  e diferentes  $\ell$  são degenerados; lembre-se que os valores permitidos de  $\ell$  satisfazem  $0 < \ell < n - 1$ . Logo, átomos com mais de dois elétrons exibem várias configurações de mesma energia quando desprezamos a interação entre os elétrons. Por exemplo, o átomo de lítio possui três elétrons, dos quais dois estão na configuração  $(1s)^2$ . Todavia o terceiro elétron pode ter  $\ell = 0$  ou  $\ell = 1$ . Para determinarmos qual deste estados será o ocupado pelo terceiro elétron devemos levar em conta a interação entre os elétrons. O argumento heurístico para decidir qual o estado de momento angular que possui menor energia é o seguinte: quanto maior o momento angular orbital de um elétron mais afastado ele se encontra do núcleo atômico, ou seja,  $\langle r \rangle_\ell > \langle r \rangle_{\ell'}$  se  $\ell > \ell'$ . Logo, quanto maior o momento angular orbital de um elétron, mais os elétrons internos

blindam o núcleo e com isso o elétron está menos ligado ao núcleo quanto maior o seu momento angular orbital, isto é, a sua energia é maior. Quando avaliamos quantitativamente a energia dos orbitais<sup>3</sup>, levando em conta todas as interações, temos que o ordenamento em energia destes é:  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$ ,  $4s$ ,  $3d$ ,  $4p$ . Note que o efeito da blindagem da carga em função do momento angular orbital faz com que a energia do estado  $4s$  seja menor que a do estado  $3d$ .

Aplicando o argumento acima para o átomo de lítio temos que o terceiro elétron deve encontra-se no orbital  $2s$ , sendo que a configuração eletrônica deste átomo deve ser  $(1s)^2 2s$  e o seu estado fundamental  $^2S_{1/2}$ . Analogamente, a configuração eletrônica do átomo de berílio, que possui quatro elétrons, é  $(1s)^2 (2s)^2$  e seu estado fundamental  $^1S_0$ . Note que neste caso o spin total deve ser zero, ou seja, o estado de spin anti-simétrico, já que a parte espacial é simétrica.

A regra descrita acima, todavia, não é suficiente para determinar qual a configuração do estado fundamental de átomos com muitos elétrons. Consideremos o átomo de carbono que apresenta seis elétrons. A sua configuração eletrônica é  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ , mas qual é o seu momento angular orbital total, 0, 1 ou 2? E seu spin total, 0 ou 1? O estado deste átomo, e outros na mesma situação, pode ser determinado usando as regras de Hund:

1. se todos os números quânticos são iguais, o estado com maior spin total tem energia menor;
2. se após a aplicação da primeira regra mais de um momento angular orbital total for permitido, o estado de menor energia é aquele apresentando o maior momento angular orbital total;
3. dada uma sub-camada  $(n, \ell)$  o momento angular total do sistema corresponde ao estado com  $J = |L - S|$  se a camada está com menos da metade dos elétrons possíveis e  $J = L + S$  no caso de ter mais da metade dos elétrons possíveis.

É importante salientar que devemos ter em mente que os estados atômicos são anti-simétricos pela troca de elétrons quando aplicamos estas regras.

---

<sup>3</sup>Para maiores detalhes vide o capítulo 15.

No caso do átomo de carbono, a primeira regra determina que o spin total dos dois últimos elétrons é 1, ou seja, o seu estado de spin é simétrico. Logo, a parte orbital do estado deve ser anti-simétrica, o que só é possível para o estado de momento angular orbital total  $L = 1$ . Como a sub-camada  $(2, 1)$  é capaz de acomodar 6 elétrons e o átomo de carbono possui apenas dois nela, pela terceira regra temos que  $J = |L - S| = 0$ . Portanto o estado fundamental do átomo de carbono é  ${}^3P_0$ .

**Exercício:** *A tabela 12.1 apresenta as configurações dos estados fundamentais dos átomos mais leves. Obtenha estas configurações utilizando as regras dadas acima.*

## 12.7 Gás de elétrons livres

Em um metal, os elétrons de valência dos átomos podem mover-se por todo o cristal. Numa primeira aproximação vamos desprezar a interação destes elétrons com os átomos da rede cristalina e entre si, tratando-os como se fossem livres. Por simplicidade vamos considerar que temos  $N$  elétrons livres confinados em uma caixa cúbica de lados  $L$  e volume  $V = L^3$ . Analisemos agora qual o estado fundamental deste sistema.

Inicialmente devemos determinar os autovalores da hamiltoniana. Na nossa aproximação, a exemplo da seção anterior, podemos construir os estados de  $N$  partículas idênticas a partir dos estados de uma partícula livre. Isto é possível pois desprezamos as interações entre os elétrons o que deixa o problema separável; vide (12.34) e (12.35). Devemos então resolver

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 u = Eu \quad (12.53)$$

sujeita a condição de contorno que  $u$  anula-se na superfície da caixa<sup>4</sup>. Assumindo que as laterais da caixa encontram-se nos planos  $x = 0$ ,

---

<sup>4</sup>Esta não é a única escolha possível. Poderíamos ter utilizado condições de contorno periódicas, a exemplo do que foi feito no capítulo 4.

$Z$	Elemento	Configuração
1	H	(1s) $^2S_{1/2}$
2	He	(1s) <sup>2</sup> $^1S_0$
3	Li	(He)(2s) $^2S_{1/2}$
4	Be	(He)(2s) <sup>2</sup> $^1S_0$
5	B	(He)(2s) <sup>2</sup> (2p) $^2P_{1/2}$
6	C	(He)(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>2</sup> $^3P_0$
7	N	(He)(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>3</sup> $^4S_{3/2}$
8	O	(He)(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>4</sup> $^3P_2$
9	F	(He)(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>5</sup> $^2P_{3/2}$
10	Ne	(He)(2s) <sup>2</sup> (2p) <sup>6</sup> $^1S_0$
11	Na	(Ne)(3s) $^2S_{1/2}$
12	Mg	(Ne)(3s) <sup>2</sup> $^1S_0$
13	Al	(Ne)(3s) <sup>2</sup> (3p) $^2P_{1/2}$
14	Si	(Ne)(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>2</sup> $^3P_0$
15	P	(Ne)(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>3</sup> $^4S_{3/2}$
16	S	(Ne)(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>4</sup> $^3P_2$
17	Cl	(Ne)(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>5</sup> $^2P_{3/2}$
18	Ar	(Ne)(3s) <sup>2</sup> (3p) <sup>6</sup> $^1S_0$
19	K	(Ar)(4s) $^2S_{1/2}$
20	Ca	(Ar)(4s) <sup>2</sup> $^1S_0$

Tabela 12.1: Configuração eletrônica do estado fundamental de alguns átomos.

$x = L, y = 0, y = L, z = 0$  e  $z = L$ , temos que a solução desse problema de autovalores é

$$u(\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \quad (12.54)$$

onde  $k_{x(y,z)} = n_{x(y,z)}\pi/L$  com  $n_{x(y,z)} = 1, 2, \dots$ . O autovalor associado a esta autofunção é

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (12.55)$$

O princípio da exclusão de Pauli implica que cada estado  $(n_x, n_y, n_z)$  pode acomodar dois elétrons com spins opostos. Para saber qual o estado de energia mais alta ocupado pelos  $N$  elétrons e a energia do estado fundamental deste sistema precisamos contar de maneira eficiente o número de estados com  $|\mathbf{k}| \leq k_F$ , onde  $k_F$  é valor máximo que  $\mathbf{k}$  pode assumir. O espaçamento entre os estados no espaço definido pelos  $\mathbf{k}$ 's é

$$\Delta k_x = \Delta k_y = \Delta k_z = \frac{\pi}{L}.$$

Logo, um volume  $\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$  do espaço dos  $\mathbf{k}$ 's contém dois estados e o número de estados satisfazendo  $|\mathbf{k}| \leq k_F$  é dado por

$$\frac{1}{8} \times \int_{|\mathbf{k}| \leq k_F} d^3\mathbf{k} \times 2 \times \frac{V}{\pi^3} = \frac{1}{3} \frac{V}{\pi^2} k_F^3,$$

onde o fator  $1/8$  é necessário já que devemos integrar apenas no primeiro quadrante pois  $k_{x,y,z} \geq 0$ . Requerendo que esta região do espaço dos  $\mathbf{k}$ 's contenha  $N$  elétrons implica que

$$k_F^3 = 3\pi^2 \rho, \quad (12.56)$$

onde  $\rho = N/V$  é a densidade de elétrons no metal. A superfície contendo os elétrons de energia mais alta do sistema com  $|\mathbf{k}| = k_F$  é chamada de superfície de Fermi. A energia dos estados mais energéticos é chamada de energia de Fermi  $E_F$  a qual é dada por

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{2\mu} (3\pi^2 \rho)^{2/3}. \quad (12.57)$$

Tendo em vista que o espaçamento entre os estados é pequeno já que  $L$  é um parâmetro macroscópico, podemos obter a energia do estado fundamental de um gás de férmions livres aproximando a soma sobre os estados pela integral no espaço  $\mathbf{k}$ .

$$E_{\text{total}} = \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{\hbar^2}{2\mu} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \simeq \frac{1}{8} \frac{V}{\pi^3} 2 \int_{|\mathbf{k}| \leq k_F} d^3\mathbf{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (12.58)$$

Portanto a energia total deste sistema é dada por

$$E_{\text{total}} = \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 \mu} V . \quad (12.59)$$

Lembrando que estamos tratando um sistema a temperatura zero, temos que  $dE = -PdV$ , o que os permite concluir que a pressão do gás de férmions livres é dada por

$$P = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{total}}}{V} . \quad (12.60)$$

## 12.8 Espalhamento de partículas idênticas

O requerimento de termos estados simétricos ou anti-simétricos pela troca de partículas idênticas dá origem a novos efeitos em espalhamento os quais podem ser observados. Consideremos inicialmente o espalhamento de dois bósons de spin zero, por exemplo, átomos de hélio 4. A função de onda descrevendo o sistema pode ser escrita como, vide capítulo 9,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) , \quad (12.61)$$

onde  $\mathbf{P}$  ( $\mathbf{R} = (\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2)/2$ ) é o momento (coordenada) do centro de massa do sistema enquanto  $\mathbf{r}$  é a coordenada relativa  $\mathbf{r} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$ . Sabemos que  $\Psi$  deve ser simétrica pela troca  $1 \Leftrightarrow 2$ , implicando que

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) \quad (12.62)$$

uma vez que o termo descrevendo o centro de massa é simétrico. A condição de contorno que utilizamos no capítulo 10 para espalhamento<sup>5</sup>

$$\psi \longrightarrow e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{para } r \rightarrow \infty \quad (12.63)$$

não é compatível com (12.62) e conseqüentemente deve ser modificada. A nova condição assintótica para espalhamento compatível com  $\psi$  ser simétrica é

$$\psi \longrightarrow e^{ikz} + e^{-ikz} + [f(\theta) + f(\pi - \theta)] \frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{para } r \rightarrow \infty . \quad (12.64)$$

---

<sup>5</sup>Estamos assumindo que a interação entre os dois bósons é esfericamente simétrica.

Para partículas idênticas os processos exibidos na figura 12.4 são indistinguíveis e deve ser somados. A processo à esquerda desta figura é descrito por  $f(\theta)$  enquanto o processo à direita está associado a  $f(\pi - \theta)$ .

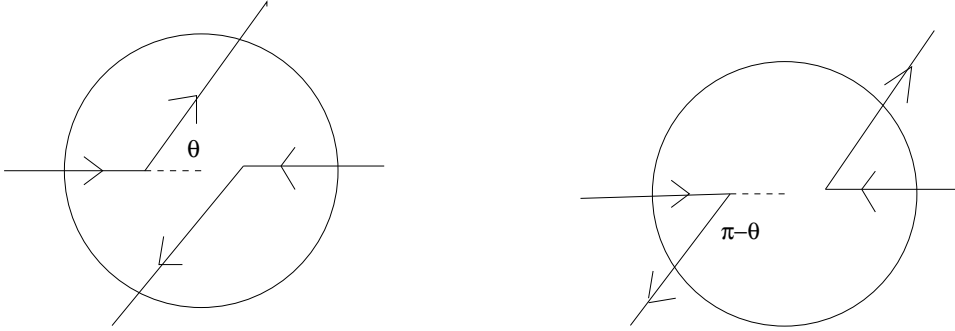


Figura 12.4: Processos indistinguíveis no espalhamento de duas partículas idênticas no referencial do centro de massa.

A amplitude de espalhamento para bósons de spin zero é então dada por

$$f_{s=0}(\theta) = f(\theta) + f(\pi - \theta) \quad (12.65)$$

e a seção de choque diferencial do processo é dada por<sup>6</sup>

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{s=0} = |f_{s=0}(\theta)|^2 = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \quad (12.66)$$

$$= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + 2 \operatorname{Re} [f^*(\theta)f(\pi - \theta)] \quad (12.67)$$

Uma vez que lá levamos em conta os dois processos mostrados na figura 12.4 a seção de choque total é dada por

$$\sigma = \frac{1}{2} \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (12.68)$$

Neste ponto é interessante comparar (12.67) com o resultado para partículas distinguíveis. Para tanto devemos escrever que

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{dist.}} = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \quad (12.69)$$

<sup>6</sup>Mostre que esta expressão realmente descreve a seção de choque diferencial.



para que a seção de choque total no caso de bósons e partículas distinguíveis seja dada por (12.68). Admitindo que  $f$  seja o mesmo nos dois casos, segue que

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{s=0} \left( \theta = \frac{\pi}{2} \right) = 2 \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{dist.}} \left( \theta = \frac{\pi}{2} \right) = 4 \left| f \left( \frac{\pi}{2} \right) \right|^2, \quad (12.70)$$

ou seja, para  $\theta = \pi/2$  a seção de choque diferencial de bósons de spin zero é duas vezes maior do que a correspondente de partículas distinguíveis.

No capítulo 10 expressamos a amplitude de espalhamento em termos de polinômios de Legendre para potenciais esféricamente simétricos, *i.e.* escrevemos

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) e^{i\delta_\ell} \sin \delta_\ell P_\ell(\cos \theta), \quad (12.71)$$

onde  $\delta_\ell$  é a defasagem (“phase shift”). Para o caso do espalhamento de bósons de spin zero, a substituição de (12.71) em (12.65) conduz a

$$f_{s=0}(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell \text{ par}} (2\ell + 1) e^{i\delta_\ell} \sin \delta_\ell P_\ell(\cos \theta), \quad (12.72)$$

uma vez que  $P_\ell(\cos(\pi - \theta)) = P_\ell(-\cos \theta) = (-1)^\ell P_\ell(\cos \theta)$ . Logo, apenas as ondas parciais com  $\ell$  par contribuem para o espalhamento neste caso.

Consideremos agora o espalhamento de férmions idênticos de spin  $1/2$ . Para descrevermos o estado do sistema é conveniente utilizarmos a base acoplada para a soma dos spins das partículas  $\{|jm_{\frac{1}{2}}\frac{1}{2}\rangle\}$ . O estado do sistema pode, então, ser escrito

$$|\mathbf{1}, \mathbf{2}\rangle = e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) \left| jm_{\frac{1}{2}}\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (12.73)$$

onde  $j$  pode ser 0 ou 1 e utilizamos as mesmas variáveis que em (12.61).

Para  $j = 0$  o estado  $|00_{\frac{1}{2}}\frac{1}{2}\rangle$  é anti-simétrico pela troca  $1 \Leftrightarrow 2$ , e conseqüentemente  $\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r})$  uma vez que  $|\mathbf{1}, \mathbf{2}\rangle$  é anti-simétrico. Portanto<sup>7</sup>, férmions de spin  $1/2$  no estado singleto de spin ( $j = 0$ )

<sup>7</sup>Estamos assumindo aqui que as forças independem do spin.

exibem um espalhamento semelhante ao de bósons de spin zero, valendo as propriedades que derivamos acima.

Por outro lado, o estado tripleto de spin  $|1m\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$  é simétrico sob  $1 \Leftrightarrow 2$ , logo, devemos ter

$$\psi(\mathbf{r}) = -\psi(-\mathbf{r}) . \quad (12.74)$$

Aqui também devemos modificar a condição de contorno de espalhamento, a qual passa a ser

$$\psi \longrightarrow e^{ikz} - e^{-ikz} + [f(\theta) - f(\pi - \theta)] \frac{e^{ikr}}{r} \quad \text{para } r \rightarrow \infty . \quad (12.75)$$

A amplitude de espalhamento para férmions de spin  $1/2$  no estado tripleto de spin é então dada por

$$f_{s=1}(\theta) = f(\theta) - f(\pi - \theta) \quad (12.76)$$

e a seção de choque diferencial do processo é

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{s=1} = |f_{s=1}(\theta)|^2 = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 \quad (12.77)$$

$$= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 - 2 \operatorname{Re} [f^*(\theta)f(\pi - \theta)] \quad (12.78)$$

Uma conseqüência interessante de (12.78) é que a seção de choque diferencial anula-se para  $\theta = \pi/2$ . Mais ainda, a expansão em ondas parciais da amplitude de espalhamento  $f_{s=1}$  contém apenas as contribuições de  $\ell$ 's ímpares, *i.e.*

$$f(\theta)_{s=1} = \frac{1}{k} \sum_{\ell \text{ ímpar}} (2\ell + 1) e^{i\delta_\ell} \sin \delta_\ell P_\ell(\cos \theta) . \quad (12.79)$$