

Principio de Exclusión (Pauli)

1

- ✓ A partir del análisis de datos relacionados a los niveles de energía de átomos, Wolfgang Pauli enunció en 1925 su famoso Principio de Exclusión (weaker condition):
 - " En un átomo multielectrónico nunca puede estar más de un electrón en el mismo estado cuántico "
- ✓ A partir de otros datos experimentales, Pauli estableció que el Principio de Exclusión es una propiedad de los electrones y no, específicamente, de los átomos.
- ✓ El Principio de Exclusión se aplica en cualquier sistema que contenga electrones.
- ✓ Existe otra forma de expresar el Principio de Exclusión (stronger condition):

Un sistema que contenga electrones debe ser descrito por una autofunción total anti-simétrica.

✓ En el caso de un sistema que contiene dos electrones, la autofunción total antisimétrica está dada por

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_\alpha(1) \Psi_\beta(2) - \Psi_\beta(1) \Psi_\alpha(2) \right] \quad (1).$$

✓ Lo que hace especial a la función antisimétrica del sistema de dos partículas idénticas como lo son dos electrones es que si los electrones estuvieran en el mismo estado cuántico, entonces α sería igual a β y Ψ_A sería cero.

• Esto quiere decir que dos electrones contenidos en un mismo sistema no pueden estar en el mismo estado cuántico. Al ser $\Psi_A = 0$, la densidad de probabilidad $|\Psi_A|^2 = \Psi_A^* \Psi_A$ es también cero, indicando que no existe un sistema de dos electrones en el mismo estado cuántico.

Este resultado no solamente es consistente con el primer enunciado del Principio de Exclusión (weaker condition) sino también con el segundo enunciado pues implica que la

forma antisimétrica Ψ_A es la adecuada para representar a un sistema formado por dos electrones (partículas idénticas). 3

✓ La autofunción total (del sistema) antisimétrica Ψ_A (ecuación (1)) se ha obtenido para un sistema de dos partículas idénticas independientes, es decir, 2 partículas idénticas (en este caso electrones) que no interactúan entre ellas.

✓ ¿Qué pasa si el sistema contiene más de dos partículas idénticas (en este caso electrones) y se considera las interacciones entre esas partículas?

Por ahora no vamos a considerar las interacciones entre las partículas.

Ver Ejemplo 9-2, pag. 309, Eisberg - Resnick, inglés.

✓ La autofunción antisimétrica representativa de un sistema formado por partículas idénticas es una combinación lineal de términos en la que cada término es un producto de autofunciones, donde cada una de estas autofunciones describe un estado cuántico ^{en el} que puede estar cualquiera de las partículas del sistema. 4

Para un sistema de dos partículas idénticas, la autofunción antisimétrica del sistema es

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_\alpha(1) \Psi_\beta(2) - \Psi_\beta(1) \Psi_\alpha(2) \right] \quad (2)$$

que puede escribirse también usando el determinante de Slater como

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) \\ \Psi_\beta(1) & \Psi_\beta(2) \end{vmatrix} \quad (3)$$

$$2! = 2$$

Ψ_A = two-particle eigenfunction (system eigenfunction)

Ψ_α o Ψ_β = one-particle ó single-particle eigenfunction

✓ Para un sistema de 3 partículas idénticas

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) & \Psi_\alpha(3) \\ \Psi_\beta(1) & \Psi_\beta(2) & \Psi_\beta(3) \\ \Psi_\gamma(1) & \Psi_\gamma(2) & \Psi_\gamma(3) \end{vmatrix} \quad (4)$$

Al desarrollar el determinante de (4) se tiene

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{3!}} \left[\Psi_\alpha(1) \Psi_\beta(2) \Psi_\gamma(3) + \Psi_\beta(1) \Psi_\gamma(2) \Psi_\alpha(3) + \Psi_\gamma(1) \Psi_\alpha(2) \Psi_\beta(3) - \Psi_\gamma(1) \Psi_\beta(2) \Psi_\alpha(3) - \underbrace{\Psi_\beta(1) \Psi_\alpha(2) \Psi_\gamma(3)}_{\text{ejemplo}} - \Psi_\alpha(1) \Psi_\gamma(2) \Psi_\beta(3) \right] \quad (5)$$

✓ Semejante a lo que discutimos en el caso del sistema de dos partículas, en la ecuación (5), cada término es una solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \phi - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \phi - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_3^2 \phi + U_T \phi = E_T \phi \quad (6)$$

para la misma energía total E_T , donde

$$\phi = \Psi_\alpha(1) \Psi_\beta(2) \Psi_\gamma(3) \quad \text{ó} \quad \Psi_\beta(1) \Psi_\gamma(2) \Psi_\alpha(3) \quad \text{ó} \quad \Psi_\gamma(1) \Psi_\alpha(2) \Psi_\beta(3) \quad (7)$$

$$\text{ó} \quad \Psi_\gamma(1) \Psi_\beta(2) \Psi_\alpha(3) \quad \text{ó} \quad \Psi_\beta(1) \Psi_\alpha(2) \Psi_\gamma(3) \quad \text{ó} \quad \Psi_\alpha(1) \Psi_\gamma(2) \Psi_\beta(3),$$

$$y \quad \nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad (8),$$

$$\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \quad (9),$$

$$\nabla_3^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_3^2} \quad (10).$$

Además,

$$U_T = U(x_1, y_1, z_1) + U(x_2, y_2, z_2) + U(x_3, y_3, z_3) \quad (11)$$

✓ Si cada término de la ecuación (5) es una solución de la ecuación (6), entonces Ψ_A también es solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo con la misma energía total (energía del sistema) E_T . Esto es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \Psi_A - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \Psi_A - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_3^2 \Psi_A + U_T \Psi_A = E_T \Psi_A \quad (12)$$

→ las partículas

✓ Intercambiando las etiquetas en la ecuación (5) podemos comprobar la naturaleza antisimétrica de Ψ_A : por ejemplo, si intercambiamos 2 y 3, la nueva autofunción después del intercambio es

$$\Psi_A' = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(3) & \Psi_\alpha(2) \\ \Psi_\beta(1) & \Psi_\beta(3) & \Psi_\beta(2) \\ \Psi_\gamma(1) & \Psi_\gamma(3) & \Psi_\gamma(2) \end{vmatrix} \quad (13)$$

La diferencia entre (13) y (4) es que la segunda y tercera columnas están intercambiadas lo que implica que el determinante de (13) tiene la misma magnitud que el determinante de (4) pero signo contrario $\Rightarrow \Psi_A' = -\Psi_A$, probando la antisimetría de Ψ_A ante un intercambio de etiquetas. Si se hacen dos intercambios sucesivos

↓
(partículas)

de etiquetas, por ejemplo 2 y 3 seguido de 1 y 2, entonces $\Psi_A \rightarrow \Psi_A' = -\Psi_A \rightarrow \Psi_A'' = -\Psi_A' = \Psi_A$

✓ De esta forma se concluye que un número par de intercambios de etiquetas conducen a la función original Ψ_A , y un número impar de ^{intercambio de} etiquetas genera el negativo de Ψ_A , esto es $-\Psi_A$.

✓ Podemos también comprobar que la autofunción Ψ_A es la que ^{se} debe usar para representar un sistema de electrones en conformidad con el Principio de Exclusión de Pauli.

Si forzamos (teóricamente) a que, por ejemplo, α sean dos de los estados en los que pueden estar los 3 electrones iguales ($\alpha = \beta$), escribamos la ecuación (4) bajo esta

$$\Psi_A' = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) & \Psi_\alpha(3) \\ \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) & \Psi_\alpha(3) \\ \Psi_\gamma(1) & \Psi_\gamma(2) & \Psi_\gamma(3) \end{vmatrix} \quad (14)$$

Vemos que el determinante es cero porque tiene dos filas idénticas. $\Psi_A' = 0$ es consistente con el Principio de Exclusión de Pauli que prohíbe que dos electrones de un sistema estén en el mismo estado cuántico.

* De esta forma estamos forzando a que 2 electrones cualquiera (en un sistema de 3 electrones) estén en un mismo estado, violando el Principio de Exclusión.

✓ Para un sistema de N electrones

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha(1) & \Psi_\alpha(2) & \dots & \Psi_\alpha(N) \\ \Psi_\beta(1) & \Psi_\beta(2) & \dots & \Psi_\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_\xi(1) & \Psi_\xi(2) & \dots & \Psi_\xi(N) \end{vmatrix} \quad (15)$$

donde hay N estados cuánticos simbolizados por $\alpha, \beta, \dots, \xi$.
(one-particle states)

✓ En la expresión (15), el factor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ es tal que Ψ_A está normalizada si cada una de las autofunciones $\Psi_\alpha, \Psi_\beta, \Psi_\gamma, \dots$ hasta Ψ_ξ , está normalizada, como se muestra en el ejemplo 9-1, pag. 306, Eisberg-Resnick, inglés.

✓ Al igual que en el caso de sistemas que contienen electrones, se ha encontrado (experimentalmente) que sistemas que contienen protones o sistemas que contienen neutrones deben ser descritos por autofunciones totales antisimétricas. De hecho ^{hay} muchas otras partículas que se "comportan" de la misma forma:

Dos de ellas no pueden estar en el mismo estado cuántico (single-particle = $\Psi_\alpha, \Psi_\beta, \dots, \Psi_\xi$) si ellas pertenecen a un mismo sistema (por ejemplo, un átomo)

A las partículas ^{idénticas} que pertenecen a sistemas que son descritos por autofunciones antisimétricas ó que no pueden estar en el mismo estado cuántico si pertenecen a un mismo sistema, se denomina fermiones.

- ✓ Se ha comprobado que todos los fermiones tienen números cuánticos^{de spin} s igual a un número impar^{positivo} dividido entre 2, es decir, $s = 1/2, 3/2, \dots$
- ✓ Existen otras partículas denominadas bosones cuyos sistemas son descritos por funciones de onda (autofunciones) simétricas Ψ_s . Estas partículas no están "sometidas" al Principio de Exclusión: Ellas pueden coexistir en el mismo estado cuántico aún cuando pertenezcan al mismo sistema.
 - Son ejemplos de bosones: las partículas alfa, el átomo de helio en su estado base, los fotones y otras partículas. (Ver Tabla 9-1, pag. 310, ^{E-R} inglés)
 - Se ha comprobado que todos los bosones tienen números cuánticos de spin s iguales a un número entero positivo ó cero, esto es, $s = 0, 1, \dots$ (o antisimetría)
 - La explicación de^{la relación entre} la simetría de una partícula y su spin no está al nivel de este curso.
 - Se puede considerar a la simetría (o antisimetría) de una partícula como una propiedad básica o intrínseca tal como la masa, la carga y el spin.
 - Ver Ejemplo 9-3, pag. 310, (E-R, inglés).