

3. Mecánica Estadística Cuántica



Contenido: Tema 03

3. Mecánica Estadística Cuántica

3.1 Operadores de densidad

3.2 Teoría de ensambles cuánticos

3.3 Simetría de funciones de onda



Contenido: Tema 03

3. Mecánica Estadística Cuántica

3.1 Operadores de densidad

3.2 Teoría de ensambles cuánticos

3.3 Simetría de funciones de onda



Operadores de densidad

Fundamentos

La teoría de ensambles desarrollada hasta ahora, aunque muy general, aplica a sistemas:

- **Clásicos**.
- **Cuánticos**, compuestos de entidades **distinguidos**.

Para tratar sistemas cuánticos con características adicionales:

- Partículas **indistinguidos**.
- Sistemas **interactuantes**.

es necesario desarrollar la teoría utilizada hasta ahora pero en el lenguaje de la mecánica cuántica: **operadores** y **funciones de onda**.

Se considera un ensamble de \mathcal{N} sistemas idénticos ($\mathcal{N} \gg 1$) los cuales son caracterizados por:

- $\hat{H} \Leftarrow$ **operador** Hamiltoniano.
- $\psi^k(\mathbf{r}, t) \Leftarrow$ **función de onda** de estado del sistema físico en el que se encuentra, a un tiempo t , el k -ésimo elemento del ensamble.

Operadores de densidad

Fundamentos

Para determinar el número de microestados con el mundo cuántico, se deben promediar todos los estados $\psi^k(\mathbf{r}, t)$, en un rango de energía E , $E + \Delta E$.

Sin embargo, existen las siguientes observaciones:

- La función de onda **no** arroja un valor determinado para algún observable $f(\mathbf{r})$, si no que f es medido con una cierta **probabilidad**.
- Además,

$$f(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{f}(\mathbf{r}) \quad \text{donde} \quad \hat{f}\phi_f = f\phi_f,$$

siendo que cada eigenvalor f corresponde a un **posible** valor medido del observable \hat{f} .

Por tanto, en el microestado $\psi^k(\mathbf{r}, t)$ se mide el eigenvalor f con una **amplitud de probabilidad** de naturaleza cuántica dada por:

$$\langle \phi_f | \psi^k \rangle = \int d^N \mathbf{r} \phi_f^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}),$$

es decir, aún para solo **un microestado**, se obtiene una **distribución de probabilidad** para los posibles valores medidos.

Operadores de densidad

Fundamentos

Si se desean realizar mediciones del observable $\hat{f}(\mathbf{r})$ en un set de microestados idénticos ψ^k , donde cada eigenvalor f ocurre con una probabilidad de $\langle \phi_f | \psi^k \rangle$, se tiene que el **promedio cuántico** será:

$$\langle \psi^k | \hat{f} | \psi^k \rangle = \int d^N \mathbf{r} (\psi^k)^* \hat{f} \psi^k,$$

sin embargo, no se puede asegurar en que microestado ψ^k se encuentra el sistema, solo se puede dar una **probabilidad** ρ_k de que sea ψ^k ,

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_k \rho_k \langle \psi^k | \hat{f} | \psi^k \rangle,$$

o considerando una expresión no-diagonal más general,

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_{kl} \rho_{kl} \langle \psi^k | \hat{f} | \psi^l \rangle,$$

en donde ρ_{kl} se interpreta como la **probabilidad** con la cual el elemento de matriz $\langle \psi^k | \hat{f} | \psi^l \rangle$ contribuye al **promedio** estadístico $\langle \hat{f} \rangle$ del observable \hat{f} .

Operadores de densidad

Fundamentos

Para analizar el paso al caso no-diagonal de la expresión anterior, se expande ψ^k en un set completo de funciones ortonormales,

$$\psi^k(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n^k(t) \phi_n(\mathbf{r}),$$

por tanto, para el promedio estadístico de $\langle \hat{f} \rangle$,

$$\begin{aligned} \langle \hat{f} \rangle &= \sum_k \rho_k \langle \psi^k | \hat{f} | \psi^k \rangle, \\ &= \sum_k \rho_k \sum_{mn} (a_n^k)^* a_m^k \langle \phi_n | \hat{f} | \phi_m \rangle, \\ &= \sum_{mn} \left(\sum_k \rho_k (a_n^k)^* a_m^k \right) \langle \phi_n | \hat{f} | \phi_m \rangle, \\ &= \sum_{mn} \rho_{mn} \langle \phi_n | \hat{f} | \phi_m \rangle \quad \forall \quad \rho_{mn} = \sum_k \rho_k a_m^k (a_n^k)^* = \langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_n \rangle, \end{aligned}$$

interpretando a ρ_{mn} como los **elementos de matriz** de un operador ρ en la base ϕ_n .

Operadores de densidad

Fundamentos

Analizando nuevamente el valor promedio $\langle \hat{f} \rangle$,

$$\begin{aligned}\langle \hat{f} \rangle &= \sum_{mn} \rho_{mn} \langle \phi_n | \hat{f} | \phi_m \rangle = \sum_{mn} \langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{f} | \phi_m \rangle, \\ &= \sum_m \langle \phi_m | \hat{\rho} \hat{f} | \phi_m \rangle^1 = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{f}),\end{aligned}$$

es decir, el **promedio estadístico** de un observable \hat{f} corresponde a la **traza** del producto del operador \hat{f} con el operador de la **densidad** $\hat{\rho}$.

Comparando la ecuación obtenida anteriormente, con la del promedio de ensambles clásicos:

$$\langle f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}r \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}),$$

se observa que las diferencias provienen de que en el límite **cuántico** no se suma sobre puntos en el espacio fase, sino sobre estados en los que se distribuye el espacio de Hilbert del sistema bajo consideración.

¹por la relación de completos: $\mathbb{1} = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|$.

Operadores de densidad

Propiedades de la matriz de densidad

Los elementos de matriz ρ_{mn} del **operador de densidad** $\hat{\rho}$, en cierta base $|\phi_n\rangle$, vienen dados por:

$$\rho_{mn} = \sum_k \rho_k a_m^k (a_n^k)^* = \langle \phi_m | \left[\sum_k |\psi^k\rangle \rho_k \langle \psi^k| \right] | \phi_n \rangle,$$

y presentan las siguientes propiedades,

- La matriz $\hat{\rho}$ es **hermítica**,

$$\rho_{nm}^* = \left[\sum_k \rho_k a_n^k (a_m^k)^* \right]^* = \sum_k \rho_k a_m^k (a_n^k)^*,$$

$$\therefore \rho_{nm}^* = \rho_{mn} \Rightarrow \hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}.$$

- La **traza** de $\hat{\rho}$ es la **unidad**,

$$\sum_{mm} \rho_{mm} = \sum_{mm} \sum_k \rho_k |a_m^k|^2 = \sum_k \rho_k \sum_{mm} |a_m^k|^2 = \sum_k \rho_k = 1,$$

$$\Rightarrow \text{Tr}(\hat{\rho}) = 1.$$

Operadores de densidad

Propiedades de la matriz de densidad

- El operador $\hat{\rho}$ tiene eigenvalores **reales** que son ≥ 0 ,

$$\sum_k \rho_k = 1 \quad \forall k \quad \therefore 0 \leq \rho_k \leq 1,$$

$$\Rightarrow \rho_k^2 \leq \rho_k \Rightarrow \sum_k \rho_k^2 \leq 1 \quad \therefore \text{Tr}(\hat{\rho}^2) \leq 1,$$

es decir, se tienen dos casos posibles:

$$\text{si } \text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1 \Rightarrow \sum_k \rho_k^2 = 1,$$

lo que implica que sólo un $\rho_k = 1$ y todos los demás son cero, es decir, todos los elementos se encuentran en un **solo estado**, que se conoce como estado **puro**.

$$\text{Si } \text{Tr}(\hat{\rho}^2) < 1,$$

entonces hay **diferentes** estados ocupados en el sistema, no solo uno, por lo que se tiene un estado **mezclado**.

Operadores de densidad

Evolución temporal de la matriz de densidad

Recordando, los elementos de matriz del **operador de densidad** $\hat{\rho}$,

$$\rho_{mn} = \langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_n \rangle = \sum_k \rho_k a_m^k(t) \left(a_n^k(t) \right)^* \quad \forall \quad \psi^k(\mathbf{r}, t) = \sum_l a_l^k(t) \phi_l(\mathbf{r}),$$

en donde los estados $\psi^k(\mathbf{r}, t)$ cumplen con:

$$\hat{H} |\psi^k\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi^k\rangle = i\hbar |\dot{\psi}^k\rangle \quad \forall \quad \hat{H} \neq \hat{H}(t),$$

y sustituyendo la expansión de $\psi^k(\mathbf{r}, t)$ en la ecuación anterior,

$$\sum_l a_l^k(t) \hat{H} |\phi_l(\mathbf{r})\rangle = \sum_l i\hbar \dot{a}_l^k(t) |\phi_l(\mathbf{r})\rangle,$$

$$\Rightarrow \sum_l a_l^k(t) \langle \phi_m(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_l(\mathbf{r}) \rangle = \sum_l i\hbar \dot{a}_l^k(t) \langle \phi_m(\mathbf{r}) | \phi_l(\mathbf{r}) \rangle,$$

$$\therefore \sum_l a_l^k H_{ml} = \sum_l i\hbar \dot{a}_l^k \delta_{ml} = i\hbar \dot{a}_m^k \quad \forall \quad H_{ml} = \langle \phi_m | \hat{H} | \phi_l \rangle$$

$$\Rightarrow \dot{a}_m^k = \frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^k H_{ml}, \quad \text{ó} \quad \left(\dot{a}_m^k \right)^* = -\frac{1}{i\hbar} \sum_l \left(a_l^k \right)^* H_{lm}.$$

Operadores de densidad

Evolución temporal de la matriz de densidad

Con lo anterior es posible analizar la **dependencia temporal** de la matriz de densidad $\hat{\rho}$,

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho} = \frac{d}{dt}\rho_{mn} = \sum_k \rho_k \left[a_m^k (\dot{a}_n^k)^* + \dot{a}_m^k (a_n^k)^* \right] \quad \forall \quad \frac{d}{dt}\rho_k = 0,$$

sustituyendo las derivadas temporales de las amplitudes,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho_{mn} &= \sum_k \rho_k \left[a_m^k \left(-\frac{1}{i\hbar} \sum_l (a_l^k)^* H_{ln} \right) + \left(\frac{1}{i\hbar} \sum_l a_l^k H_{ml} \right) (a_n^k)^* \right], \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[\sum_l H_{ml} \left(\sum_k \rho_k a_l^k (a_n^k)^* \right) - \sum_l \left(\sum_k \rho_k a_m^k (a_l^k)^* \right) H_{ln} \right], \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_l [H_{ml}\rho_{ln} - \rho_{ml}H_{ln}] \quad \therefore \quad \frac{d}{dt}\hat{\rho} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}], \end{aligned}$$

la cual representa la ec. de movimiento de la densidad, que se conoce como la ec. de **von Neumann**, y para que sea válida el sistema debe ser **cerrado**, lo cual se cumple por la condición $d\rho_k/dt = 0$.

Contenido: Tema 03

3. Mecánica Estadística Cuántica

3.1 Operadores de densidad

3.2 Teoría de ensambles cuánticos

3.3 Simetría de funciones de onda



Teoría de ensambles cuánticos

Ensamble microcanónico cuántico

Recordando que **clásicamente** la **densidad de probabilidad** venía dada como,

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \forall H(q, p) \in [E, E + \Delta E] \\ 0 & \text{otros casos,} \end{cases}$$

en donde el **número de microestados** se calculaba como,

$$\Omega = \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} dq^{3N} dp^{3N}.$$

Ahora, desde el punto de vista **cuántico**, el **operador de densidad** debe ser constante, o una función del Hamiltoniano,² por tanto:

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0 \Rightarrow \hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H}),$$

²siendo un requisito del ensamble microcanónico.

Teoría de ensambles cuánticos

Ensamble microcanónico cuántico

Por lo anterior, es conveniente utilizar la descripción en términos de eigenestados de energía para expresar los elementos de matriz de $\hat{\rho}$,

$$\begin{aligned}\hat{\rho} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{E \leq E_n \leq E + \Delta E} |n\rangle \langle n| \quad \forall \quad \hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle, \\ \Rightarrow \rho_{mn} &= \langle m | \hat{\rho} | n \rangle = \frac{1}{\Omega} \langle m | \left[\sum_{E \leq E_l \leq E + \Delta E} |l\rangle \langle l| \right] | n \rangle, \\ &= \frac{1}{\Omega_{\Delta E}} \sum_{E \leq E_l \leq E + \Delta E} \delta_{ml} \delta_{ln} = \frac{1}{\Omega_{\Delta E}} \delta_{mn}.\end{aligned}$$

Calculando el valor esperado de un observable \hat{f} ,

$$\begin{aligned}\langle \hat{f} \rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{f}) = \sum_n \langle n | \hat{\rho} \hat{f} | n \rangle = \sum_{nm} \langle n | \hat{\rho} | m \rangle \langle m | \hat{f} | n \rangle, \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{nm} f_{mn} \sum_{E \leq E_l \leq E + \Delta E} \delta_{nl} \delta_{lm} = \frac{1}{\Omega_{\Delta E}} \sum_{nm} f_{mn} \delta_{mn} = \frac{1}{\Omega_{\Delta E}} \sum_n f_{nn}.\end{aligned}$$

Teoría de ensamblés cuánticos

Ensamble canónico cuántico

Se tenía para la descripción de la **probabilidad**, en el formalismo **clásico**,

$$\rho_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}},$$

utilizando tal formulación, se propone para el **operador de densidad**:

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})},$$

siendo los elementos de matriz ρ_{mn} para la representación de **energía**:

$$\rho_{mn} = \langle m | \hat{\rho} | n \rangle = \frac{e^{-\beta E_n} \delta_{mn}}{\sum_n e^{-\beta E_n}},$$

que viene de:

$$\begin{aligned} \langle m | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle &= \langle m | \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-\beta \hat{H})^i}{i!} | n \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-\beta E_n)^i}{i!} \langle m | n \rangle, \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-\beta E_n)^i}{i!} \delta_{mn} = e^{-\beta E_n} \delta_{mn}. \end{aligned}$$

Teoría de ensambles cuánticos

Ensamble canónico cuántico

Para el caso de la traza en el denominador,

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) &= \sum_n \langle n|e^{-\beta\hat{H}}|n\rangle = \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n|n\rangle, \\ &= \sum_n e^{-\beta E_n} = Z(T, V, N).\end{aligned}$$

Con el conocimiento del operador de densidad y sus elementos de matriz, es posible obtener cualquier **observable** del sistema,

$$\langle \hat{f} \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}\hat{f}) = \mathrm{Tr} \left[\frac{e^{-\beta\hat{H}}\hat{f}}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} \right] = \frac{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}\hat{f})}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})},$$

analizando en la representación de **energía**,

$$\langle \hat{f} \rangle = \frac{1}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} \sum_n \langle n|e^{-\beta\hat{H}}\hat{f}|n\rangle = \frac{1}{\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}})} \sum_{nm} \langle n|e^{-\beta\hat{H}}|m\rangle \langle m|\hat{f}|n\rangle,$$

Teoría de ensamblés cuánticos

Ensamble canónico cuántico

por tanto,

$$\begin{aligned}\langle \hat{f} \rangle &= \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} \sum_{nm} \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | m \rangle \langle m | \hat{f} | n \rangle = \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} \sum_{nm} f_{mn} e^{-\beta E_m} \delta_{nm} \\ &= \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} \sum_n f_{nn} e^{-\beta E_n} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}.\end{aligned}$$

Expresando a los elementos de matriz del operador de densidad ahora en la representación de **coordenadas**,

$$\begin{aligned}\rho(x, x') &= \langle x | \hat{\rho} | x' \rangle = \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} \langle x | e^{-\beta \hat{H}} | x' \rangle, \\ &= \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} \sum_{nm} \langle x | n \rangle \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | m \rangle \langle m | x' \rangle, \\ &= \frac{1}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \sum_{nm} \phi_n(x) \delta_{nm} e^{-\beta E_m} \phi_m^*(x'), \\ &= \frac{1}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \sum_n e^{-\beta E_n} \phi_n(x) \phi_n^*(x').\end{aligned}$$

Teoría de ensambles cuánticos

Ensemble canónico cuántico

Calc. el valor esperado de la energía con la formulación desarrollada,

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}} \hat{H})}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) \right],$$

$$\therefore U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T, V, N).$$

Para calcular la entropía:

$$\begin{aligned} S &= \langle -k_B \ln \hat{\rho} \rangle = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \text{Tr} \left[\hat{\rho} \ln \left(\frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} \right) \right], \\ &= -k_B \text{Tr} \left[\hat{\rho} \left(-\beta \hat{H} - \ln Z \right) \right] = \frac{1}{T} \langle \hat{H} \rangle + k_B \ln Z, \end{aligned}$$

por tanto, acomodando términos, se tiene:

$$\Rightarrow U - TS = F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}).$$

Teoría de ensamblés cuánticos

Ensamble macrocanónico cuántico

Del formalismo clásico, se obtuvo para la densidad de probabilidad,

$$\rho_{r,s} = \frac{e^{-\beta(E_s - \mu N_r)}}{\sum_{r,s} e^{-\beta(E_s - \mu N_r)}} \quad \forall \quad \Theta = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_s - \mu N_r)},$$

$$\text{donde: } E_s = \sum_i n_i \epsilon_i, \quad N_r = \sum_i n_i,$$

con n_i representando el número de partículas en el estado i .

Haciendo el paso al enfoque cuántico, se tiene:

$$\hat{H} = \sum_i \epsilon_i \hat{n}_i, \quad \hat{N} = \sum_i \hat{n}_i,$$

en donde \hat{n}_i representa el operador del **número de ocupación**,

$$\hat{n}_i |\{n_i\}\rangle = n_i |\{n_i\}\rangle,$$

$$\forall |\{n_i\}\rangle = |n_0, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \leftarrow \text{estado del sistema.}$$

Teoría de ensamblés cuánticos

Ensamble macrocanónico cuántico

Por tanto, describiendo a la función de partición:

$$\begin{aligned}\Theta &= \sum_{r,s} e^{-\beta(E_s - \mu N_r)}, \\ &= \sum_{\{n_i\}} \exp \left[-\beta \left(\sum_i \epsilon_i n_i - \mu \sum_i n_i \right) \right] = \text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right],\end{aligned}$$

así como al operador de densidad,

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})}}{\text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \right]} = \frac{\exp \left[-\beta \sum_i (\epsilon_i - \mu) \hat{n}_i \right]}{\sum_{\{n_i\}} \langle \{n_i\} | \exp \left[-\beta \sum_i (\epsilon_i - \mu) \hat{n}_i \right] | \{n_i\} \rangle},$$

en donde las sumatorias son definidas como,

$$\sum_{\{n_i\}} = \sum_{n_1=0}^{N_{max}} \sum_{n_2=0}^{N_{max}} \sum_{n_3=0}^{N_{max}} \dots$$

siendo que el espacio en donde se trabaja es el **espacio de Fock**, ya que se permite que el número de partículas varíe.

Contenido: Tema 03

3. Mecánica Estadística Cuántica

3.1 Operadores de densidad

3.2 Teoría de ensambles cuánticos

3.3 Simetría de funciones de onda



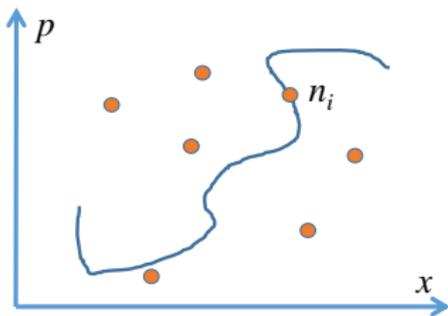
Simetría de funciones de onda

Simetrización

La descripción cuántica de la **matriz de densidad** no resuelve aún el problema del principio de **indistinguibilidad** de partículas idénticas.

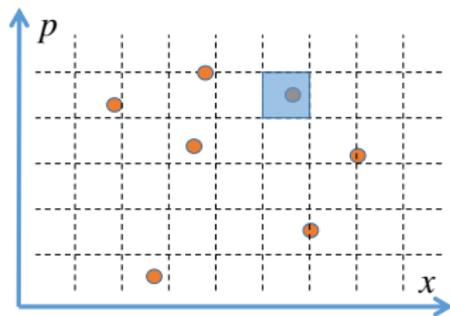
Enfoque clásico

Es posible determinar, a un tiempo t , tanto las coordenadas como los momentos de todas las partículas del sistema. Cada una posee cierta **individualidad**, lo cual se expresaba por el hecho de que se pueden **numerar**.



Enfoque cuántico

No se puede determinar de manera precisa en el espacio fase a las partículas. Sin embargo, se puede conocer la **probabilidad** de encontrar una partícula en una celda del espacio fase, sin especificar cual partícula se encuentra ahí.



Simetría de funciones de onda

Simetrización

Para tratar la **indistinguibilidad**, se considera el intercambio en la numeración de las coordenadas de las partículas en las eigenfunciones del Hamiltoniano \hat{H} , y como \hat{H} debe ser **invariante** ante tal intercambio,

$$\hat{P}_{ik}\psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_k \dots \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_k \dots \mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_N),$$

$$\text{donde: } [\hat{H}, \hat{P}_{ik}] = 0 \quad \forall \quad i, k = 1, 2, \dots, N \quad \& \quad i \neq k,$$

siendo que las eigenfunciones deben cumplir,

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ik}\psi(\dots \mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_k \dots) &= \lambda\psi(\dots \mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_k \dots), \\ \Rightarrow \psi(\dots \mathbf{r}_k \dots \mathbf{r}_i \dots) &= \lambda\psi(\dots \mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_k \dots), \end{aligned}$$

aplicando nuevamente \hat{P}_{ik} ,

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ik}^2\psi(\dots \mathbf{r}_i \dots \mathbf{r}_k \dots) &= \hat{P}_{ik}\psi(\dots \mathbf{r}_k \dots \mathbf{r}_i \dots), \\ &= \psi(\dots \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_k \dots) = \lambda^2\psi(\dots \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_k \dots), \end{aligned}$$

por tanto, $\lambda = \pm 1$ ante el **intercambio** de \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_k en las eigenfunciones del operador \hat{P}_{ik} .

Simetría de funciones de onda

Simetrización

El resultado anterior significa que, bajo el **intercambio** de partículas:

- $\lambda = 1$: la eigenfunción permanece **idéntica** a sí misma, lo cual indica que se tienen funciones **simétricas**.
- $\lambda = -1$: las eigenfunción **cambia** de signo, es decir, se tienen funciones **antisimétricas**.

Generalizando el operador de permutación como \hat{P} , el cual genera una permutación arbitraria de índices,

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_{p_1}, \mathbf{r}_{p_2} \dots \mathbf{r}_{p_N}),$$

en donde $p_1, p_2 \dots p_N$ es la permutación de los números $1, 2 \dots N$.

Con lo cual se puede obtener de una eigenfunción arbitraria una función de onda completamente **(anti)simétrica** vía la aplicación de \hat{P} ,

$$\begin{aligned}\psi^S(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) &= A \sum_P \hat{P}\psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N), \\ \psi^A(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) &= B \sum_P (-1)^P \hat{P}\psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N).\end{aligned}$$

Simetría de funciones de onda

Funciones de onda simétricas y antisimétricas

Considerando sistemas no–interactuantes, en donde:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \quad \forall \quad \hat{h}\phi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k\phi_k(\mathbf{r}),$$

por tanto, es posible construir la función de onda total con la información de las eigenfunciones $\phi_k(\mathbf{r})$, siendo la propuesta más simple la función **producto**,

$$\psi_{k_1 \dots k_N}^E(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_{k_i}(\mathbf{r}_i) \quad \forall \quad E = \sum_{i=1}^N \epsilon_{k_i}.$$

Sin embargo, tal función no posee una **simetría definida**, ya que el intercambio de coordenadas (\mathbf{r}_i) o números cuánticos (k_i) arroja una función **diferente** a la original.

Simetría de funciones de onda

Funciones de onda simétricas y antisimétricas

Debido a lo anterior, conviene construir una función de onda con una **simetría definida**, explotando el hecho de que $[\hat{H}, \hat{P}] = 0$,

$$\psi_{k_1 \dots k_N}^S(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!S}} \sum_P \hat{P} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N),$$

$$\psi_{k_1 \dots k_N}^A(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N),$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) & \phi_{k_2}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{k_N}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_{k_1}(\mathbf{r}_2) & \phi_{k_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_{k_N}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{k_1}(\mathbf{r}_N) & \phi_{k_2}(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix},$$

en donde el factor $1/\sqrt{N!}$ proviene de la **normalización** de la base $\phi_k(\mathbf{r})$, mientras que el factor extra $S = n_1!n_2! \dots$ se toma en cuenta en caso de que varios números cuánticos k_i sean **iguales**.

Simetría de funciones de onda

Funciones de onda simétricas y antisimétricas

Describiendo las funciones (anti)simétricas en notación de **Dirac**,

$$|k_1 \dots k_N\rangle^S = \frac{1}{\sqrt{N!S}} \sum_P \hat{P} |k_1 \dots k_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!S}} \sum_P |k_{p_1} \dots k_{p_N}\rangle,$$

$$|k_1 \dots k_N\rangle^A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} |k_1 \dots k_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P |k_{p_1} \dots k_{p_N}\rangle$$

en donde se define la **función total** como,

$$|k_1 \dots k_N\rangle = |k_1\rangle |k_2\rangle \dots |k_N\rangle \quad \& \quad \langle k_1 \dots k_N| = \langle k_N| \langle k_{N-1}| \dots \langle k_1|,$$

las cuales forman un set **ortonormal**,

$$\begin{aligned} \langle k'_1 \dots k'_N | k_1 \dots k_N \rangle &= \langle k'_N | \langle k'_{N-1} | \dots \langle k'_1 | k_1 \rangle \dots | k_N \rangle, \\ &= \langle k'_1 | k_1 \rangle \langle k'_2 | k_2 \rangle \dots \langle k'_N | k_N \rangle, \\ &= \delta(k'_1 - k_1) \delta(k'_2 - k_2) \dots \delta(k'_N - k_N), \end{aligned}$$

y también **completo**,

$$\mathbb{1} = \sum_{k_1 \dots k_N} |k_1 \dots k_N\rangle \langle k_1 \dots k_N|.$$

Simetría de funciones de onda

Funciones de onda simétricas y antisimétricas

De las expresiones anteriores se puede recuperar la representación en **coordenadas** de la función de onda del sistema:

$$\begin{aligned}\psi_{k_1 \dots k_N}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) &= \langle \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N | k_1 \dots k_N \rangle, \\ &= \langle \mathbf{r}_N | \langle \mathbf{r}_{N-1} | \dots \langle \mathbf{r}_1 | k_1 \rangle \dots | k_N \rangle, \\ &= \langle \mathbf{r}_1 | k_1 \rangle \langle \mathbf{r}_2 | k_2 \rangle \dots \langle \mathbf{r}_N | k_N \rangle, \\ &= \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N).\end{aligned}$$

Los sets de funciones **(anti)simétricas** son, por si mismos, **ortonormales** y **completos**,

$$\begin{aligned}& \langle k'_1 \dots k'_N | k_1 \dots k_N \rangle^A \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \sum_{P'} (-1)^{P'} \langle k'_{p_1} \dots k'_{p_N} | k_{p_1} \dots k_{p_N} \rangle, \\ &= \sum_P (-1)^P \langle k'_1 \dots k'_N | k_{p_1} \dots k_{p_N} \rangle, \\ &= \sum_P (-1)^P \delta(k'_1 - k_{p_1}) \delta(k'_2 - k_{p_2}) \dots \delta(k'_N - k_{p_N}).\end{aligned}$$

Simetría de funciones de onda

Funciones de onda simétricas y antisimétricas

En la descripción anterior se consideró que la **doble suma** sobre todas las posibles permutaciones es equivalente a $N!$ veces **una sola suma** sobre todas las permutaciones.

Para el caso de las funciones **simétricas**,

$$\begin{aligned} & {}^S \langle k'_1 \dots k'_N | k_1 \dots k_N \rangle^S \\ &= \frac{1}{\sqrt{SS'}} \sum_P \delta(k'_1 - k_{p_1}) \delta(k'_2 - k_{p_2}) \dots \delta(k'_N - k_{p_N}), \end{aligned}$$

con la condición de completos,

$$\mathbb{1}^A = \frac{1}{N!} \sum_{k_1 \dots k_N} |k_1 \dots k_N\rangle^A \langle k_1 \dots k_N|,$$

$$\mathbb{1}^S = \frac{1}{N!} \sum_{k_1 \dots k_N} |k_1 \dots k_N\rangle^S \langle k_1 \dots k_N|.$$

Simetría de funciones de onda

Funciones de onda simétricas y antisimétricas

Debido a la **simetrización** de las funciones de onda, los observables que pueden ser analizados se redefinen, ya que no tiene sentido calcular cuánticamente valores esperados de observables que **etiquetan** partículas específicas.

Por tanto, todos los observables \hat{O} de un sistema de partículas **indistinguibles** deben ser **invariantes** con respecto al cambio en la numeración de las partículas, es decir, $[\hat{O}, \hat{P}] = 0$.

El cálculo de los elementos de matriz **antisimétricos** de un observable se describen como,

$$\begin{aligned} & {}^A \langle k'_1 \dots k'_N | \hat{O} | k_1 \dots k_N \rangle^A \\ &= \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \sum_{P'} (-1)^{P'} \langle k'_{p'_1} \dots k'_{p'_N} | \hat{O} | k_{p_1} \dots k_{p_N} \rangle, \\ &= \sum_P (-1)^P \langle k'_1 \dots k'_N | \hat{O} | k_{p_1} \dots k_{p_N} \rangle, \end{aligned}$$

Simetría de funciones de onda

Funciones de onda simétricas y antisimétricas

mientras que para el caso **simétrico**,

$${}^S \langle k'_1 \dots k'_N | \hat{O} | k_1 \dots k_N \rangle^S = \frac{1}{\sqrt{SS'}} \sum_P \langle k'_1 \dots k'_N | \hat{O} | k_{p_1} \dots k_{p_N} \rangle,$$

en donde se cumple para ambos:

$$\begin{aligned} & \langle k'_1 \dots k'_N | \hat{O} | k_1 \dots k_N \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \phi_{k'_1}^*(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{k'_N}^*(\mathbf{r}_N) \hat{O} \phi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \dots \phi_{k_N}(\mathbf{r}_N), \end{aligned}$$

y definiendo el cálculo de la **traza** como,

$$\text{Tr}(\hat{O}) = \frac{1}{N!} \sum_{k_1 \dots k_N} {}^{S,A} \langle k_1 \dots k_N | \hat{O} | k_1 \dots k_N \rangle^{A,S}$$

recordando que cualquiera dos estados que **difieran** sólo por la permutación de números cuánticos no se deben considerar distintos.

Simetría de funciones de onda

Funciones de onda simétricas y antisimétricas

Concluyendo, se tienen tres diferentes enfoques, dependiendo del carácter de simetría de las funciones de onda.

Indistinguibles

- Funciones **simétricas** \Rightarrow se trata de **bosones**, que tienen espín entero, y por tanto se debe manejar la estadística de **Bose-Einstein**.
- Funciones **antisimétricas** \Rightarrow se trata de **fermiones**, que tienen espín semi-entero, y se utiliza por tanto la estadística de **Fermi-Dirac**.

Distinguibles

- La función de onda se puede expresar simplemente como el **producto** de estados, y por tanto se puede utilizar la estadística clásica de **Maxwell-Boltzmann**.

