IMT Atlantique
Bretagne-Pays de la Loire
École Mines-Télécom

MÉCANIQUE QUANTIQUE

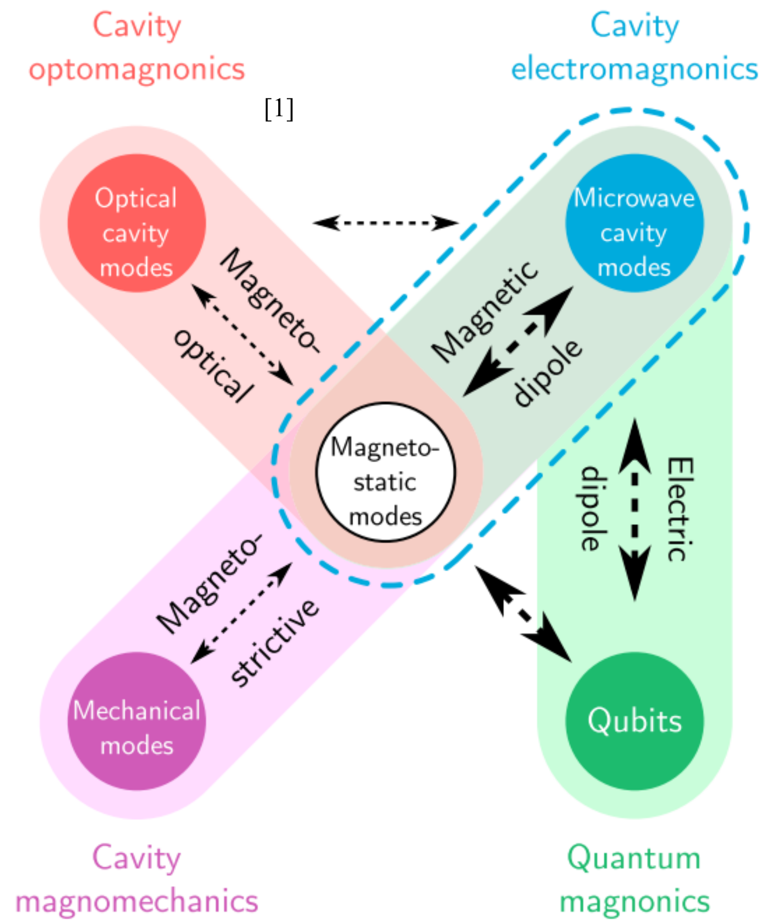
PARTICULES IDENTIQUES

Vincent Castel
vincent.castel@imt-atlantique.fr
Dpt. MO

Vincent Castel
Département Micro-ondes, Campus de Brest
Bâtiment C, bureau C02 138 A
vincent.castel@imt-atlantique.fr

Thématique de recherche : spincavitronics

COMSOL MULTIPHYSICS®



[1] Applied Physics Express 12, 070101 (2019)

SOMMAIRE

INTRODUCTION

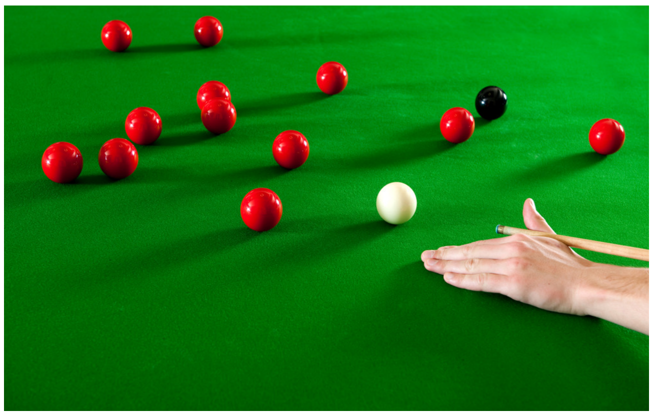
Système comprenant plusieurs particules identiques : conduit à des ambiguïtés dans les prévisions physiques.

Comment éliminer ces ambiguïtés? il est nécessaire d'introduire un nouveau postulat, concernant uniquement la description quantique des systèmes de particules identiques

1. INDISCERNABILITÉ EN MÉCANIQUE QUANTIQUE

PARTICULES IDENTIQUES OU INDISCERNABLES?

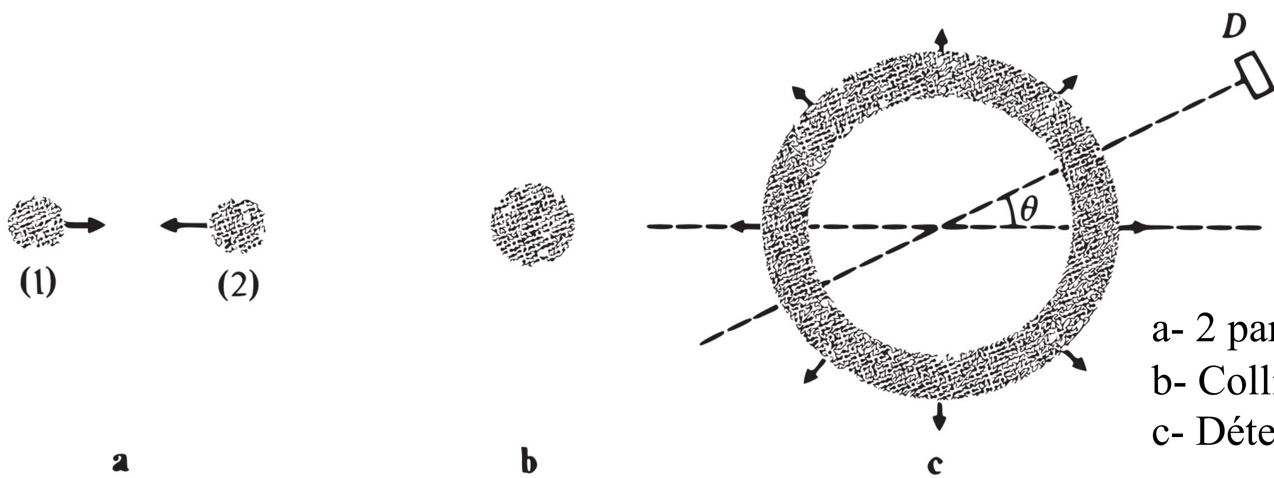
- ✓ Particules identiques : toutes leurs propriétés physiques sont les mêmes (deux électrons, deux protons, ...)
- ✓ Concept valable aussi bien classiquement que quantiquement
- ✓ En mécanique classique, deux particules (même identiques) sont toujours discernables. On peut suivre la trajectoire de chacune



Radicalement différente en mécanique quantique : **les particules n'ont plus de trajectoire définie**

Même si, à l'instant initial t_0, les paquets d'ondes associés aux deux particules identiques sont complètement séparés dans l'espace :

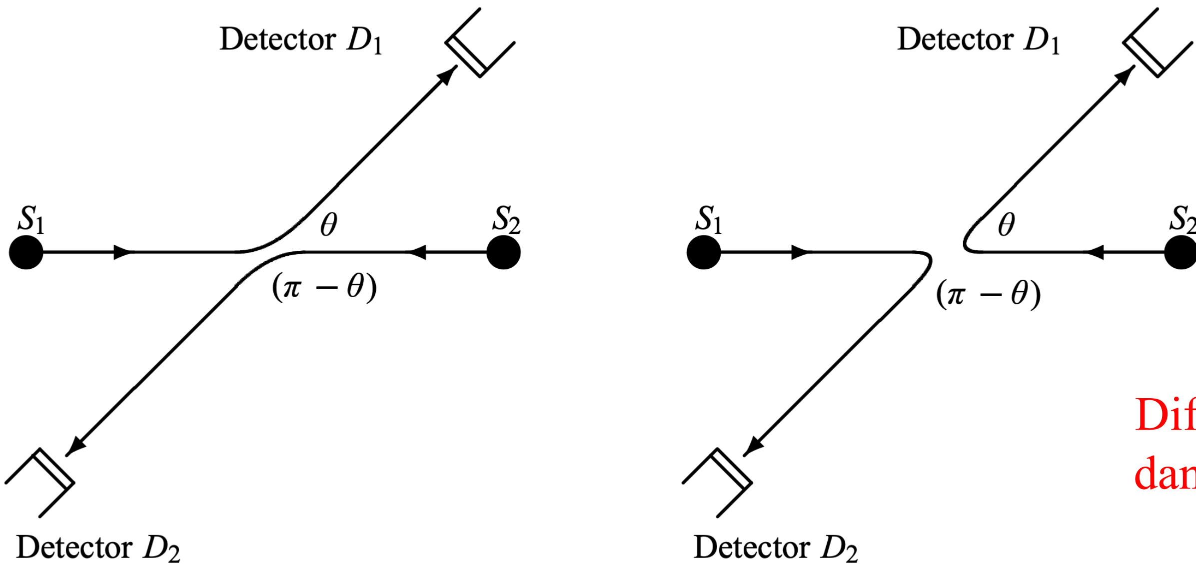
✓ Evolution ultérieure peut les amener à s'enchevêtrer



a- 2 particules identiques
b- Collision, 2 paquets d'ondes se recouvrent
c- Détecteur D, indiscernable

Collision entre deux particules identiques dans le repère du centre de masse

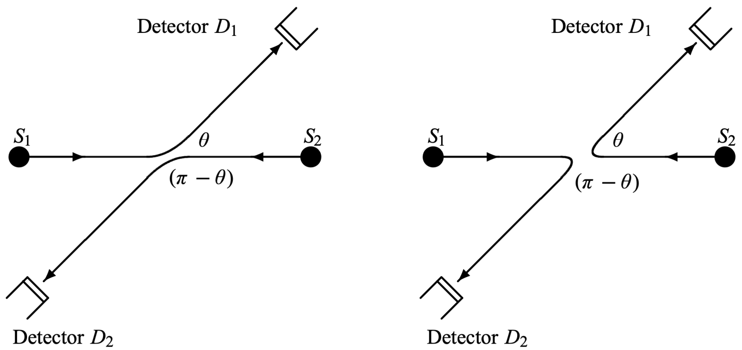
- ✓ Impossible de savoir si la particule détectée en D
- ✓ Deux “chemins” différents peuvent avoir été suivis par le système depuis l’état initial
- ✓ Rien ne permet de déterminer lequel a été effectivement suivi



Diffusion de deux particules identiques dans un cadre de référence de centre de masse
Impossible de prévoir avec certitude leur trajectoire!

DIFFICULTÉ FONDAMENTALE EN MÉCANIQUE QUANTIQUE :

Pour calculer la probabilité d'un résultat de mesure, il faut connaître les vecteurs d'état finals associés à ce résultat.



Deux kets sont **distincts**, associés à un seul et **même état physique**, **impossible** d'envisager une mesure qui permette de les **distinguer**.

Faut-il calculer la probabilité en choisissant l'un des 2 chemins? Faut-il prendre la somme des probabilités qui leur sont associées, ou au contraire additionner les amplitudes de probabilité?

Réponse? Après avoir énoncé **le postulat de symétrisation**

Un autre exemple avant ça…

Dégénérescence d'échange pour un système de deux spins 1/2

- ✓ Détermination du ket mathématique associé à un résultat donné pour une mesure de position?
- ✓ Choix du **ket mathématique décrivant l'état physique initial**?

DIFFICULTÉ LIÉ À LA NOTION DE DÉGÉNÉRESCENCE D'ÉCHANGE

Prenons un espace de dimension finie :

- ✓ Dégénérescence d'échange pour un système de deux spins ½
- ✓ Si l'on a fait une mesure complète sur chacun des deux spins, on connaît parfaitement l'état physique du système global
- ✓ Composante suivant Oz de l'un d'eux vaut $+\hbar/2$, celle de l'autre $-\hbar/2$
- ✓ S1 et S2 : 2 observables de spin
- ✓ Avec. $\{|\varepsilon_1, \varepsilon_2 >\}$ La base orthonormée de l'espace des états formée des kets propres :
  - ✓ S_{1z} de valeur propre $\varepsilon_1\hbar/2$
  - ✓ S_{2z} de valeur propre $\varepsilon_2\hbar/2$

Dégénérescence d'échange pour un système de deux spins 1/2

- ✓ Etat physique envisagé peut a priori être décrit par l'un ou l'autre des deux kets orthogonaux :

$$|\varepsilon_1 = + \ , \ \varepsilon_2 = - >$$
$$|\varepsilon_1 = - \ , \ \varepsilon_2 = + >$$

- ✓ Ces deux kets engendrent un **sous-espace** à 2 dimensions dont les vecteurs normés sont de la forme :

$$\alpha|+,- > \ + \beta|-,+ >$$

avec

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

- ✓ Principe de superposition : tous les kets mathématiques sont susceptibles de représenter le même état physique : un spin pointant vers le haut, l'autre vers le bas

DÉGÉNÉRESCENCE D'ÉCHANGE

Dégénérescence d'échange pour un système de deux spins 1/2

- ✓ Dégénérescence d'échange : Difficultés fondamentales car cela peut conduire à des prévisions physiques qui dépendent du ket choisi.
- ✓ Ex : Probabilité de trouver les composantes des deux spins suivant Ox égales **toutes deux** à $+\hbar/2$. A ce résultat de mesure est associé un seul ket de l'espace des états de spin

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[|\varepsilon_1=+>+|\varepsilon_1=->]\otimes\frac{1}{\sqrt{2}}[|\varepsilon_2=+>+|\varepsilon_2=->]$$
$$=\frac{1}{2}[|+,+>+|-,+>+|+,->+|-,->]$$

$$\boxed{|\pm\rangle_x=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[|+\rangle\pm|-\rangle\right]}$$

- ✓ La probabilité cherchée vaut pour le vecteur. $\alpha|+,->\ +\beta|-,+>$: $\left|\frac{1}{2}(\alpha+\beta)\right|^2$
- ✓ **Dépend de α et β** :
  - Impossible de décrire l'état physique étudié par l'ensemble des kets $\alpha|+,->\ +\beta|-,+>$
  - ni par n'importe lequel d'entre eux choisi au hasard

Il faut lever la dégénérescence d'échange, cad indiquer lequel des kets on doit utiliser!

Dégénérescence d'échange : généralisation

- ✓ Les difficultés liées à la dégénérescence d'échange se présentent dans l'étude de tous les systèmes comprenant un nombre quelconque N de particules identiques (N > 1)
- ✓ Prenons un **système de 3 particules** : A chacune des trois particules, prise isolément, sont associés un espace des états et des observables agissant dans cet espace
- ✓ L'espace des états de ce système est le produit tensoriel :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(1) \otimes \mathcal{E}(2) \otimes \mathcal{E}(3)$$

espace des états

  - ✓ Considérons une observable B(1) définie dans $\varepsilon(1)$
  - ✓ B(1) constitue un ECOC* dans $\varepsilon(1)$
  - ✓ Particules identiques = B(2) et B(3) existent et constituent des ECOC dans $\varepsilon(2)$ et $\varepsilon(3)$
  - ✓ B(1), B(2) et B(3) ont même spectre, $\{b_n; n = 1, 2, \ldots\}$

*ECOC : Ensemble Complet d'Observables qui Commutent

Dégénérescence d'échange : généralisation

- ✓ A partir des bases que définissent B(1), B(2), et B(3) dans $\varepsilon(1)$, $\varepsilon(2)$ et $\varepsilon(3)$

  Construction, par produit tensoriel, d'une base orthonormée de ε

Valeurs propres

$$|1 : b_i \ ; \ 2 : b_j \ ; \ 3 : b_k > \quad ; \quad i, j, k = 1, 2,$$

Les kets sont les vecteurs propres communs au prolongements dans ε de B(1), B(2), et B(3)

- ✓ Rappel : Particules identiques = ne permet pas de mesurer B(1), B(2) ou B(3) car la numérotation n'a aucune base physique
- ✓ Par contre, on peut mesurer la grandeur physique B sur chacune des 3 particules

*ECOC : Ensemble Complet d'Observables qui Commutent

Dégénérescence d'échange : généralisation

- ✓ Supposons qu'une telle mesure ait donné comme résultat les trois valeurs propres différentes b_n, b_p et b_q
  - ✓ La dégénérescence d'échange : l'état du système après cette mesure peut être a priori représenté par n'importe lequel des kets du sous-espace de ε engendré par les six vecteurs de base :

$$|1 : b_n \;;\; 2 : b_p \;;\; 3 : b_q >, \quad |1 : b_q \;;\; 2 : b_n \;;\; 3 : b_p >, \quad |1 : b_p \;;\; 2 : b_q \;;\; 3 : b_n >$$
$$|1 : b_n \;;\; 2 : b_q \;;\; 3 : b_p >, \quad |1 : b_p \;;\; 2 : b_n \;;\; 3 : b_q >, \quad |1 : b_q \;;\; 2 : b_p \;;\; 3 : b_n >$$

Donc, une mesure complète sur chacune des particules ne permet pas de déterminer un ket unique de l'espace des états du système!

Définition de l'opérateur de permutation P21

- ✓ Système constitué de 2 particules de même spin s
- ✓ **Pas** nécessaire ici que ces deux particules soient identiques ; il suffit que leurs espaces des états individuels soient isomorphes
- ✓ Ici, nous allons supposer que les deux particules ne sont effectivement pas identiques **(mais de même spin)** , de sorte que les numéros 1 et 2 qui leur sont affectés indiquent leur nature : par exemple, (1) désignera un proton, et (2) un électron.
- ✓ Choisissons une base $\{|u_i>\}$ dans l'espace des états $\varepsilon(1)$ de la particule (1). Comme les deux particules ont **même spin**, $\varepsilon(2)$ est isomorphe à $\varepsilon(1)$, et on peut le rapporter à la même base. Par produit tensoriel, on construit dans l'espace des états ε du système la base :

$$\{|1 : u_i \; ; \; 2 : u_j >\}$$

- ✓ L'ordre des vecteurs étant sans importance dans un produit tensoriel, on a :

$$|2 : u_j \; ; \; 1 : u_i > \equiv |1 : u_i \; ; \; 2 : u_j >$$

Définition de l'opérateur de permutation P21

- ✓ Par contre, notons bien que :

$$|1 : u_j \ ; \ 2 : u_i > \neq |1 : u_i \ ; \ 2 : u_j > \quad \text{si} \quad i \neq j$$

- ✓ L'opérateur de permutation P21 est alors défini comme l'opérateur linéaire dont l'action sur les vecteurs de base est donnée par :

$$P_{21}|1 : u_i \ ; \ 2 : u_j >= |2 : u_i \ ; \ 1 : u_j >= |1 : u_j \ ; \ 2 : u_i >$$

- ✓ Son action sur un ket quelconque de ε s'obtient en développant ce ket sur la base 'ar contre, notons bie

Propriétés de P21

$$(P_{21})^2 = 1$$

- ✓ L'opérateur est son propre inverse
- ✓ Opérateur est hermitique

$$P_{21}^{\dagger} = P_{21}$$

- ✓ En effet, les éléments de matrice P_{21} dans la base $\{|1:u_i\ ;\ 2:u_j>\}$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} <1:u_{i'}\ ;\ 2:u_{j'}|P_{21}|1:u_i\ ;\ 2:u_j> &=<1:u_{i'}\ ;\ 2:u_{j'}|1:u_j\ ;\ 2:u_i> \\ &= \delta_{i'j}\delta_{j'i} \end{aligned}$$

- ✓ Et ceux de $P^{\dagger}{}_{21}$

$$\begin{aligned} <1:u_{i'}\ ;\ 2:u_{j'}|P_{21}^{\dagger}|1:u_i\ ;\ 2:u_j> &= (<1:u_i\ ;\ 2:u_j|P_{21}|1:u_{i'}\ ;\ 2:u_{j'}>)^* \\ &= (<1:u_i\ ;\ 2:u_j|1:u_{j'}\ ;\ 2:u_{i'}>)^* \\ &= \delta_{ij'}\delta_{ji'} \end{aligned}$$

- ✓ P21 est unitaire : $P_{21}^{\dagger}P_{21} = P_{21}P_{21}^{\dagger} = 1$

$$\boxed{P_{21}|1:u_i\ ;\ 2:u_j>=|2:u_i\ ;\ 1:u_j>=|1:u_j\ ;\ 2:u_i>}$$

Kets symétriques et antisymétriques

- ✓ D'après $P_{21}^{\dagger} = P_{21}$, les valeurs propres de P21 sont forcément réelles
- ✓ Comme, d'après $(P_{21})^2 = 1$, leur carré est égal à 1:
  - ✓ ces valeurs propres sont simplement +1 et −1.
  - ✓ Les vecteurs propres de P21 associés à la valeur propre +1 sont dits *symétriques (S)*, ceux qui correspondent à la valeur propre −1 *antisymétriques (A)* :

$$P_{21}|\psi_S> = |\psi_S> \qquad \Longrightarrow |\psi_S> \quad \text{symétrique}$$

$$P_{21}|\psi_A> = -|\psi_A> \qquad \Longrightarrow |\psi_A> \quad \text{antisymétrique}$$

1. INDISCERNABILITÉ EN MÉCANIQUE QUANTIQUE
LE POSTULAT DE SYMÉTRISATION

Lorsqu'un système comprend plusieurs particules identiques seuls certains kets de son espace des états peuvent décrire ses états physiques :

- ✓ Les kets physiques sont, suivant la nature des particules identiques, soit complètement symétriques, soit complètement antisymétriques par rapport aux permutations de ces particules.
- ✓ On appelle ***bosons*** les particules pour lesquelles les kets physiques sont symétriques, ***fermions*** celles pour lesquelles ils sont antisymétriques (voir section suivante)

<u>Postulat de symétrisation?</u>

- ✓ Restreindre l'espace des états pour un système de particules identiques
- ✓ Cet espace n'est plus, comme dans le cas de particules de nature différente, le produit tensoriel ε des espaces des états individuels des particules constituant le système
- ✓ mais seulement **un <u>sous-espace</u> de ε, qui est ε_S ou ε_A suivant qu'il s'agit de bosons ou de fermions.**

S pour symétrique
A pour antisymétrique

Suppression de la dégénérescence d'échange

Peut résumer :

- ✓ Soit |u > un ket susceptible de décrire mathématiquement un état physique bien déterminé d'un système comprenant N particules identiques
- ✓ Quel que soit l'opérateur de permutation Pα, Pα|u > est susceptible de décrire cet état physique
- ✓ Idem pour tout ket appartenant au sous-espace ε_U engendré par |u > et tous ses transformés par permutation Pα|u >
- ✓ Suivant le ket |u > choisi, la dimension de ε_U peut varier entre 1 et N!
- ✓ Si cette dimension est supérieure à 1, plusieurs kets mathématiques correspondent au même état physique : **il y a alors dégénérescence d'échange**.

Nouveau postulat : ces kets doivent nécessairement appartenir à ε_S pour des bosons, à ε_A pour des fermions

Dégénérescence d'échange est levée si nous montrons que ε_U contient *un seul* ket de ε_S, ou *un seul* ket de ε_A

<u>Régle de construction</u>

1) On numérote arbitrairement les particules, et on construit le ket |u > correspondant à l'état physique envisagé et aux numéros ainsi donnés aux particules
2) On applique S ou A à |u > suivant que les particules identiques sont des bosons ou des fermions
3) On norme le ket ainsi obtenu

<u>Application aux systèmes de deux particules identiques</u>

- ✓ Considérons un système constitué de deux particules identiques
- ✓ Supposons que l'on sache que l'une d'entre elles se trouve dans l'état individuel caractérisé par le ket normé |φ >, et l'autre dans l'état individuel caractérisé par le ket normé |χ >
- ✓ Envisageons tout d'abord le cas où les deux kets |φ > et |χ > sont distincts.

Application de la règle de construction :

1) On affecte par exemple le numéro 1 à la particule se trouvant dans l'état |φ >, le numéro 2 à celle qui se trouve dans l'état |χ >, ce qui donne :

$$|u> = |1 : \varphi \ ; \ 2 : \chi >$$

Application aux systèmes de deux particules identiques

2) On symétrise |u > si les particules sont des bosons :

$$S|u>=\frac{1}{2}[|1:\varphi\ ;\ 2:\chi> + |1:\chi\ ;\ 2:\varphi>]$$

On antisymétrise |u > si les particules sont des fermions :

$$A|u>=\frac{1}{2}[|1:\varphi\ ;\ 2:\chi> - |1:\chi\ ;\ 2:\varphi>]$$

On applique S ou A à |u > suivant que les particules identiques sont des bosons ou des fermions

3) Les kets ne sont en général pas normés. Si l'on suppose |φ > et |χ > orthogonaux, le facteur de normalisation est très simple à calculer : il suffit, pour normer S|u > ou A|u >, de remplacer le facteur ½ par √ ½

$$|\varphi\ ;\ \chi>=\frac{1}{\sqrt{2}}\ [|1:\varphi\ ;\ 2:\chi> + \varepsilon|1:\chi\ ;\ 2:\varphi>]$$

avec ε = + 1 pour les bosons, −1 pour les fermions

Exemple

Application aux systèmes de deux particules identiques

Supposons maintenant que les deux états individuels $|\varphi>$ et $|\chi>$ soient identiques :

$$|\varphi >= |\chi >$$

$|u >= |1:\varphi\ ;\ 2:\chi >$ devient alors

$|u>$ est d'emblée symétrique : si les deux particules sont des bosons:
$|u >= |1:\varphi\ ;\ 2:\varphi >$ est le ket physique associé à l'état où les 2 bosons sont dans le même état individuel $|\varphi>$.
Par contre les deux particules sont des fermions, on constate que :

$$A|u >= \frac{1}{2}[|1:\varphi\ ;\ 2:\varphi > - |1:\varphi\ ;\ 2:\varphi >] = 0$$

Il n'existe aucun ket de ε_A susceptible de décrire l'état physique où deux fermions seraient dans le même état individuel $|\varphi>$; un tel état physique est donc exclu par le postulat de symétrisation.

Résultat connu sous le nom de "principe d'exclusion de Pauli" :
deux fermions identiques ne peuvent se trouver dans le même état individuel

Exemple

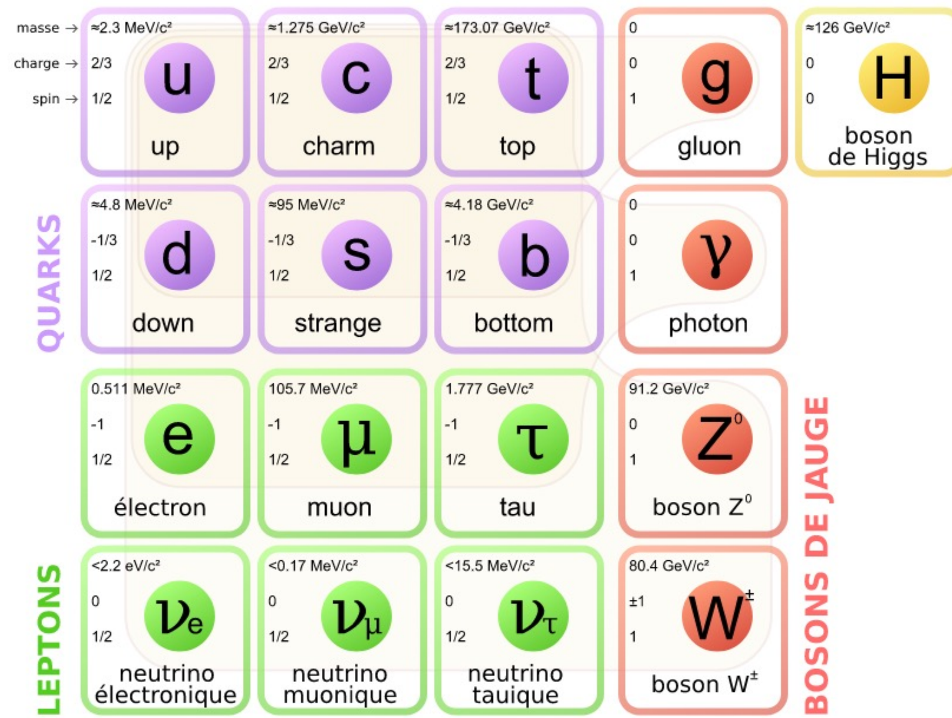
Toutes les particules de la nature appartiennent à l'une ou l'autre des deux classes suivantes :

- ✓ les **BOSONS**, pour lesquels le vecteur d’état de N particules identiques est symétrique par échange de deux de ces particules

- ✓ les **FERMIONS**, pour lesquels le vecteur d’état de N particules identiques est antisymétrique par échange de deux de ces particules.

Toutes les particules de spin entier sont des bosons
mésons π, photons statistique de Bose-Einstein
états symétriques par échange de deux particules

Toutes les particules de spin demi-entier sont des fermions
électrons, neutrinos, quarks, protons, neutrons
statistique de Fermi-Dirac
états antisymétriques par échange de deux particules



2. LE PRINCIPE DE PAULI

REMPLISSAGE DES ORBITALES ATOMIQUES

Exclusion de Pauli

(n, l, ml) ; S=1/2

ms identique (+1/2)

2 particules possédant

5 nombres quantiques identiques

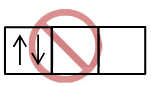
(n, l, ml) ; S=1/2

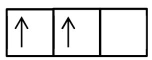
ms différents (+1/2 et -1/2)

2 particules possédant au moins

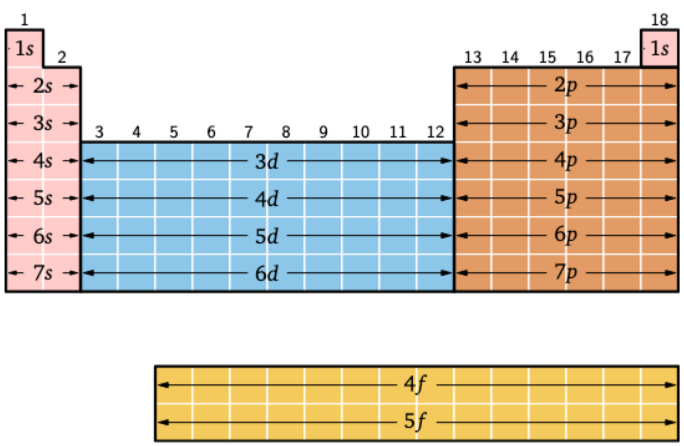
1 nombre quantique différent

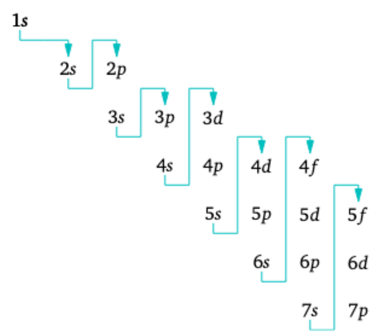
Règle de Hund





Règle de Klechkowski

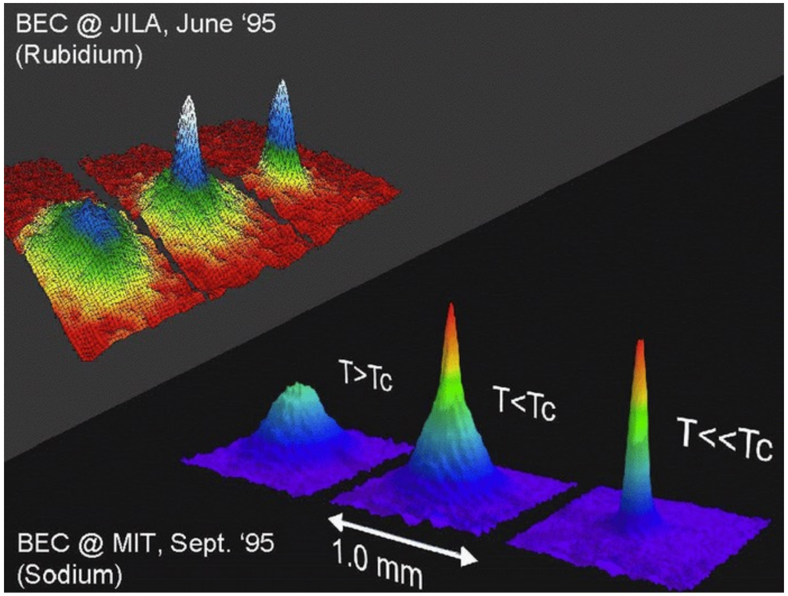




Element	1s	2s	2p			Configuration
H	↑					$(1s)^1$
He	↑↓					$(1s)^2$
Li	↑↓	↑				$(1s)^2(2s)^1$
Be	↑↓	↑↓				$(1s)^2(2s)^2$
B	↑↓	↑↓	↑			$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
C	↑↓	↑↓	↑	↑		$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

Rappel: exclusion de Pauli « **deux fermions identiques ne peuvent se trouver dans le même état individuel** »

Et les bosons ? Ont-ils une restriction comme les fermions ?
- ✓ Aucune restriction sur le nombre de bosons qui peuvent occuper un seul état quantique
- ✓ Les bosons ont tendance à se **condenser** tous dans le même états



Bose-Einstein Condensation (BEC) :
- ✓ A suffisamment basse température : un nombre macroscopique des particules quantiques peuplent l'état de moindre énergie
- ✓ Perte d'individualité
- ✓ BEC objet quantique macroscopique

Noyau de charge $Z = 2$ en $r = 0$; deux électrons numérotés 1 et 2 :

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\widehat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \cancel{\frac{e^2}{r_{12}}} \qquad r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

On va négliger ici le terme de répulsion entre électrons e^2/r_{12}.
Cette approximation n'est valable en toute rigueur que si $Z \gg 1$

$$\widehat{H} = \widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 \qquad \widehat{H}_i = \frac{\widehat{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i}$$

Energie des états liés de $\widehat{H}_i$

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2 E_I}{n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad E_I = 13.6 \text{ eV}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

Niveaux d'énergie à une particule : $\varepsilon_n = -\dfrac{Z^2 E_I}{n^2}$

Etat fondamental : on met chaque électron dans le niveau fondamental $n = 1$ (état 1s) de fonction d'onde $\exp(-Zr_i/a_1)$ avec $Z = 2$

- même état orbital pour les deux électrons
- l'état de spin doit être antisymétrique

$$|1s; 1s\rangle \otimes |s = 0, m = 0\rangle$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\,\psi_{1s}(\vec{r}_2)$$

$\uparrow\downarrow$ 1s

ou $1s^2$

3. CONSÉQUENCES PHYSIQUES DU PRINCIPE DE PAULI

L'ATOME DE LITHIUM

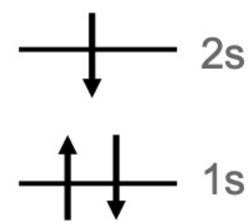
Noyau $Z = 3$ et 3 électrons. Si on néglige la répulsion entre électrons :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3} \hat{H}_i \qquad \hat{H}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i}$$

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2 E_I}{n^2} \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad E_I = 13.6 \text{ eV}$$

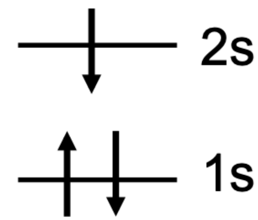
Etat fondamental $1s^2\,2s$ d'énergie : $2\varepsilon_1 + \varepsilon_2$

- ➡ un électron dans l'état 1s, de spin +
- ➡ un électron dans l'état 1s, de spin -
- ➡ un électron dans l'état 2s, de spin ±



3. CONSÉQUENCES PHYSIQUES DU PRINCIPE DE PAULI

L'ATOME DE LITHIUM



Ecriture explicite de l'état fondamental ? Posons :

$$|\psi_a\rangle = |1s+\rangle \qquad |\psi_b\rangle = |1s-\rangle \qquad |\psi_c\rangle = |2s-\rangle$$

$$\begin{aligned}|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \Big\{ & |1:\psi_a\,;\,2:\psi_b\,;\,3:\psi_c\rangle - |1:\psi_b\,;\,2:\psi_a\,;\,3:\psi_c\rangle \\ & - |1:\psi_c\,;\,2:\psi_b\,;\,3:\psi_a\rangle - |1:\psi_a\,;\,2:\psi_c\,;\,3:\psi_b\rangle \\ & + |1:\psi_b\,;\,2:\psi_c\,;\,3:\psi_a\rangle + |1:\psi_c\,;\,2:\psi_a\,;\,3:\psi_b\rangle \Big\}\end{aligned}$$

ce qui s'écrit aussi : $\dfrac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} |1:1s+\rangle & |1:1s-\rangle & |1:2s-\rangle \\ |2:1s+\rangle & |2:1s-\rangle & |2:2s-\rangle \\ |3:1s+\rangle & |3:1s-\rangle & |3:2s-\rangle \end{vmatrix}$