Indistinguibilidade

Vimos na Aula 3 que, para conseguirmos uma descrição compatível com a MQ de um sistema de duas partículas idênticas, temos que exigir que:

$$|\psi_T(1,2)|^2 = |\psi_T(2,1)|^2 \Rightarrow \psi_T(1,2) = \pm\psi_T(2,1)$$

Para isso, vamos fazer combinações lineares dos 2 estados:

$$\psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right] \quad \text{(simétrica)}$$

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right] \quad \text{(antissimétrica)}$$

$\psi_T(1, 2) = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)$ e $\psi_T(1, 2) = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)$ são soluções da eq. de Schrödinger independente do tempo para a energia total E_T. Como a eq. é linear em ψ_T , ψ_S e ψ_A também são soluções (degeneradas). O fator $1/\sqrt{2}$ garante a normalização.

Degenerescência de troca! (a diferença entre as autofunções está relacionada com a troca das coordenadas das partículas). Trocando 1 ↔ 2, temos:

$$\psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right] \xrightarrow{1\to 2 \text{ e } 2\to 1}$$

$$\psi_S(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) + \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)\right] = \psi_S(1,2)$$

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right] \xrightarrow{1\to 2 \text{ e } 2\to 1}$$

Sinal!

$$\psi_A(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(2)\psi_\beta(1) - \psi_\beta(2)\psi_\alpha(1)\right] = -\psi_A(1,2)$$

No entanto, as densidades de probabilidade não se alteram com a troca de partículas: $|\psi_S(1,2)|^2 = |\psi_S(2,1)|^2$ e $|\psi_A(1,2)|^2 = |\psi_A(2,1)|^2$

Qualquer outra quantidade mensurável tem o mesmo comportamento. Assim, embora os índices 1 e 2 apareçam nas autofunções, isso não viola os requisitos de indistinguibilidade, pois o valor de qualquer quantidade mensurável obtida a partir dessas autofunções mostra-se independente desses índices.

Fazer Ex. 9-1, pág. 393, Eisberg

Princípio de exclusão, de Pauli

1925, Pauli, estudando os níveis de energia e o comportamento de átomos multieletrônicos, enunciou o princípio de exclusão, na sua condição fraca:

Em um átomo multieletrônico nunca pode haver mais de 1e^- ocupando o mesmo estado quântico.

Essa é uma propriedade dos e^- e não dos átomos. Vale para qualquer sistema que contenha e^-. Vamos ver o que acontece com a autofunção antissimétrica de 2 partículas idênticas se elas estiverem no mesmo estado:

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2) - \psi_\alpha(1)\psi_\alpha(2)\right] = 0 \;!!$$

Condição forte: **um sistema constituído de vários e^- deve ser descrito por uma autofunção total antissimétrica.**

A condição forte satisfaz a fraca e também à exigência de indistinguibilidade, que impõe autofunções de simetria bem definida. Comentário de Pauli:

"A questão de por que os elétrons de um átomo no estado fundamental não estão todos ocupando a camada mais interna já tinha sido enfatizada por Bohr, em seus primeiros trabalhos, como sendo um problema fundamental. . . Entretanto, nenhuma explicação convincente desse fenômeno podia ser dada com base na mecânica clássica. Impressionou-me bastante que Bohr, naquela ocasião e em discussões posteriores, estivesse procurando uma explicação geral".

Exemplo 9-2, pág. 396, Eisberg: forma da autofunção total antissimétrica para um sistema de 3 partículas idênticas não interagentes. Para 2 partículas, temos: $\psi_{\mathrm{A}}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2)-\psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)\right]$, que pode ser escrito como:

$$\psi_{\mathrm{A}}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2!}}\begin{vmatrix}\psi_{\alpha}(1) & \psi_{\alpha}(2)\\ \psi_{\beta}(1) & \psi_{\beta}(2)\end{vmatrix}$$

Em termos de um determinante de Slater.

No caso de 3 partículas, generalizamos para:

$$\psi_{\mathrm{A}}(1,2,3)=\frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{vmatrix}\psi_{\alpha}(1) & \psi_{\alpha}(2) & \psi_{\alpha}(3)\\ \psi_{\beta}(1) & \psi_{\beta}(2) & \psi_{\beta}(3)\\ \psi_{\gamma}(1) & \psi_{\gamma}(2) & \psi_{\gamma}(3)\end{vmatrix}$$

$$\psi_{\mathrm{A}}(1,2,3)=\frac{1}{\sqrt{3!}}\begin{bmatrix}\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2)\psi_{\gamma}(3)+\psi_{\beta}(1)\psi_{\gamma}(2)\psi_{\alpha}(3)+\psi_{\gamma}(1)\psi_{\alpha}(2)\psi_{\beta}(3)-\\ -\psi_{\gamma}(1)\psi_{\beta}(2)\psi_{\alpha}(3)-\psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)\psi_{\gamma}(3)-\psi_{\alpha}(1)\psi_{\gamma}(2)\psi_{\beta}(3)\end{bmatrix}$$

Valem, para esse caso, as mesmas restrições impostas ao caso anterior de 2 partículas, que permitiram a separação de variáveis, etc ...

3 Gerações de matéria

	I	II	III	
massa →	2.4 MeV/c^2	1.27 GeV/c^2	171.2 GeV/c^2	0
carga →	⅔	⅔	⅔	0
spin →	½	½	½	1
nome →	u up	c charm	t top	γ photon
Quarks	4.8 MeV/c^2, -⅓, ½, d down	104 MeV/c^2, -⅓, ½, s strange	4.2 GeV/c^2, -⅓, ½, b bottom	0, 0, 1, g gluon
	<2.2 eV/c^2, 0, ½, ν_e electron neutrino	<0.17 MeV/c^2, 0, ½, ν_μ muon neutrino	<15.5 MeV/c^2, 0, ½, ν_τ tau neutrino	91.2 GeV/c^2, 0, 1, Z^0 Z boson
Leptons	0.511 MeV/c^2, -1, ½, e electron	105.7 MeV/c^2, -1, ½, μ muon	1.777 GeV/c^2, -1, ½, τ tau	80.4 GeV/c^2, ±1, 1, $W^\pm$ W boson
				Gauge bosons

Forças de troca

Consideremos um sistema de 2 e^-, desprezando a interação entre eles (como se eles não tivessem carga). A autofunção total deve ser antissimétrica:

$$\psi_{\mathrm{A}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right]$$

Ela depende das variáveis espaciais e de spin (por meio de α e β). Vamos fazer uma separação de variáveis: $\psi_{\mathrm{T}} = \psi_{\mathrm{espac.}}\psi_{\mathrm{spin}}$ e cada uma das autofunções deve ter simetria bem definida em relação à troca de partículas. Ou seja, para obter ψ_{T} antissimétrica, podemos ter ψ_{espac} simétrica e ψ_{spin} antissimétrica, ou vice-versa. As autofunções espaciais podem ser escritas como:

$$\psi^{\mathrm{S}}_{\mathrm{espac.}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right]$$

$$\psi^{\mathrm{A}}_{\mathrm{espac.}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\right]$$

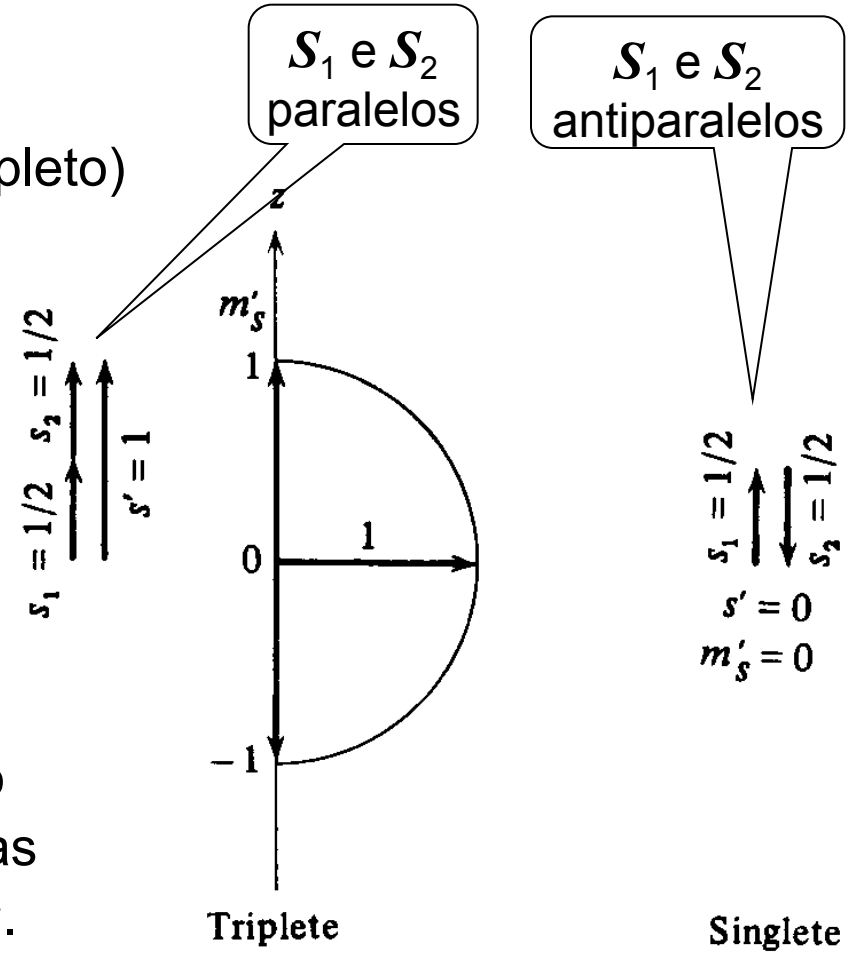
ψ_a e ψ_b são normalizadas e a e b representam os conjuntos de 3 números quânticos espaciais.

As autofunções de spin são diferentes, pois a variável de spin é discreta, e não contínua, como as espaciais. O spin de 1 e^-, por exemplo, só pode ter componentes z $+\hbar/2$ e $-\hbar/2$. Portanto não podem ser representadas por funções contínuas.

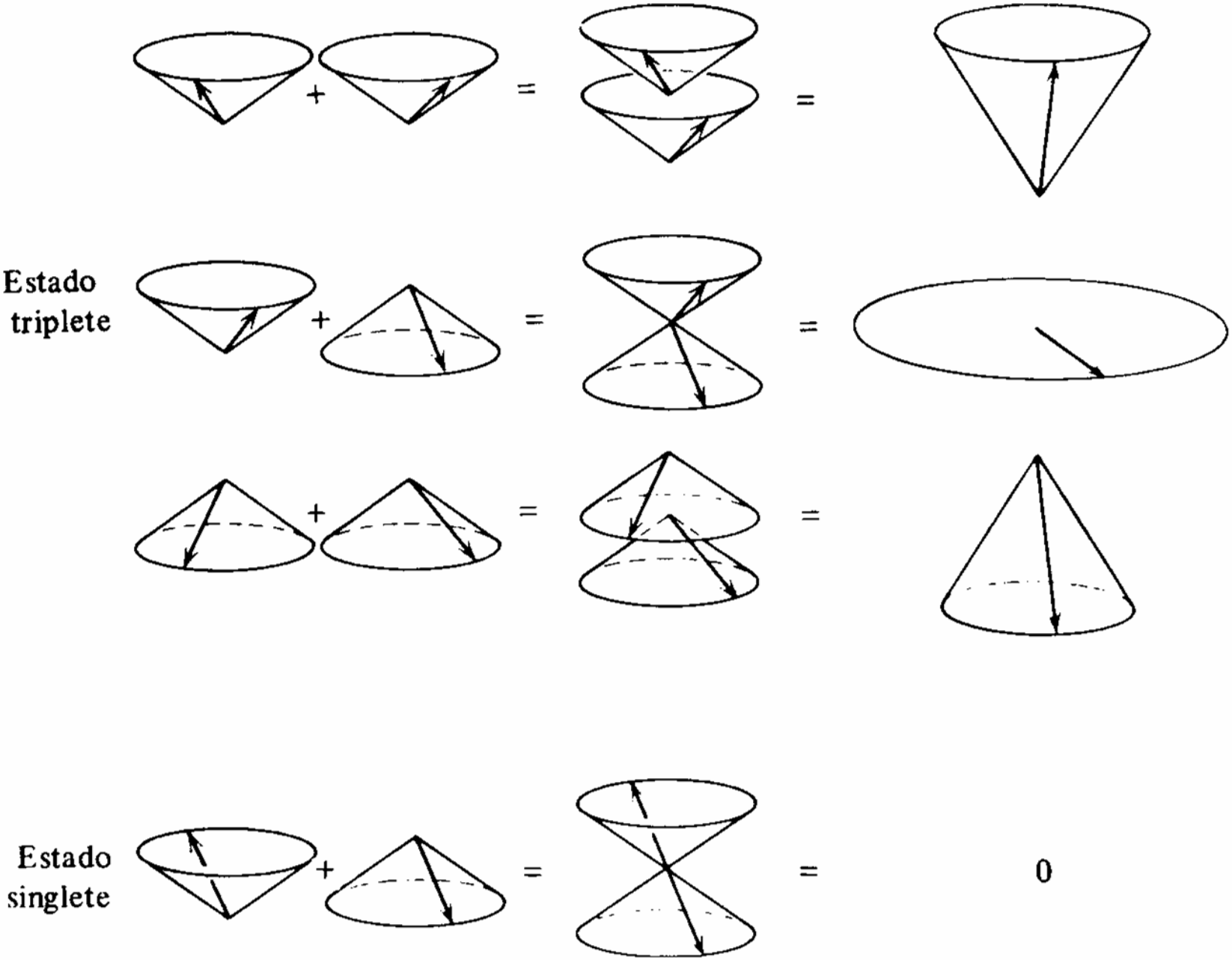
Como temos 2 e^- e cada um pode ter 2 orientações de spin, existem 4 estados possíveis para o sistema. Vamos usar símbolos (↑↓) para representar esses estados:

$$\psi_{\text{spin}}^{\text{A}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[(\uparrow\downarrow)-(\downarrow\uparrow)\right] \quad \text{(Singleto)}$$

$$\psi_{\text{spin}}^{\text{S}} = \begin{cases} (\uparrow\uparrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[(\uparrow\downarrow)+(\downarrow\uparrow)\right] \\ (\downarrow\downarrow) \end{cases} \quad \text{(Tripleto)}$$



O símbolo (↑↓) significa que o e^- 1 tem m_{s1} = ½ e o e^- 2 tem m_{s2} = -½.
Pode-se tentar entender melhor o significado disso, calculando-se o valor do spin total do estado: $\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2$, com módulo: $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ e projeção no eixo z: $S_z = m_s\hbar$. Sendo que s e m_s obedecem às seguintes relações: s = 0, 1 e m_s = -s, ..., +s.


Estado triplete
Estado singlete
0

Voltando aos nossos 2 e^- na caixa: se ψ_{spin} é simétrica $\Rightarrow$ $\psi_{\text{espac.}}$ tem que ser antissimétrica, para que ψ_{T} seja antissimétrica.

Consideremos uma situação na qual as variáveis espaciais dos e^- tenham aproximadamente os mesmos valores. Nessas condições, $\psi_a(1) \approx \psi_a(2)$ e também $\psi_b(1) \approx \psi_b(2) \Rightarrow$ que o produto: $\psi_a(1)\psi_b(2) \approx \psi_b(1)\psi_a(2)$.

Dessa forma, a autofunção espacial A fica:

$$\psi^{\text{A}}_{\text{espac.}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\right] \approx$$

$$\approx \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_b(1)\psi_a(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\right] = 0$$

Portanto a densidade de probabilidade é ~0 quando os e^- do tripleto tiverem coordenadas semelhantes, isto é, estiverem próximos.

Ou seja, temos baixa probabilidade de encontrá-los juntos $\Rightarrow$ **repulsão!**

Já a autofunção espacial S tem propriedades inversas: se os e^- tiverem coordenadas semelhantes, então:

$$\psi^{S}_{\text{espac.}}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right] \approx$$

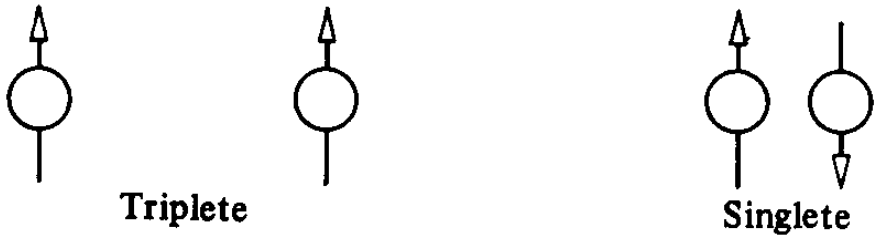
$$\approx \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_b(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)\right] \approx \sqrt{2}\ \psi_b(1)\psi_a(2)$$

Portanto, a densidade de probabilidade, quando os e^- estiverem próximos, será:

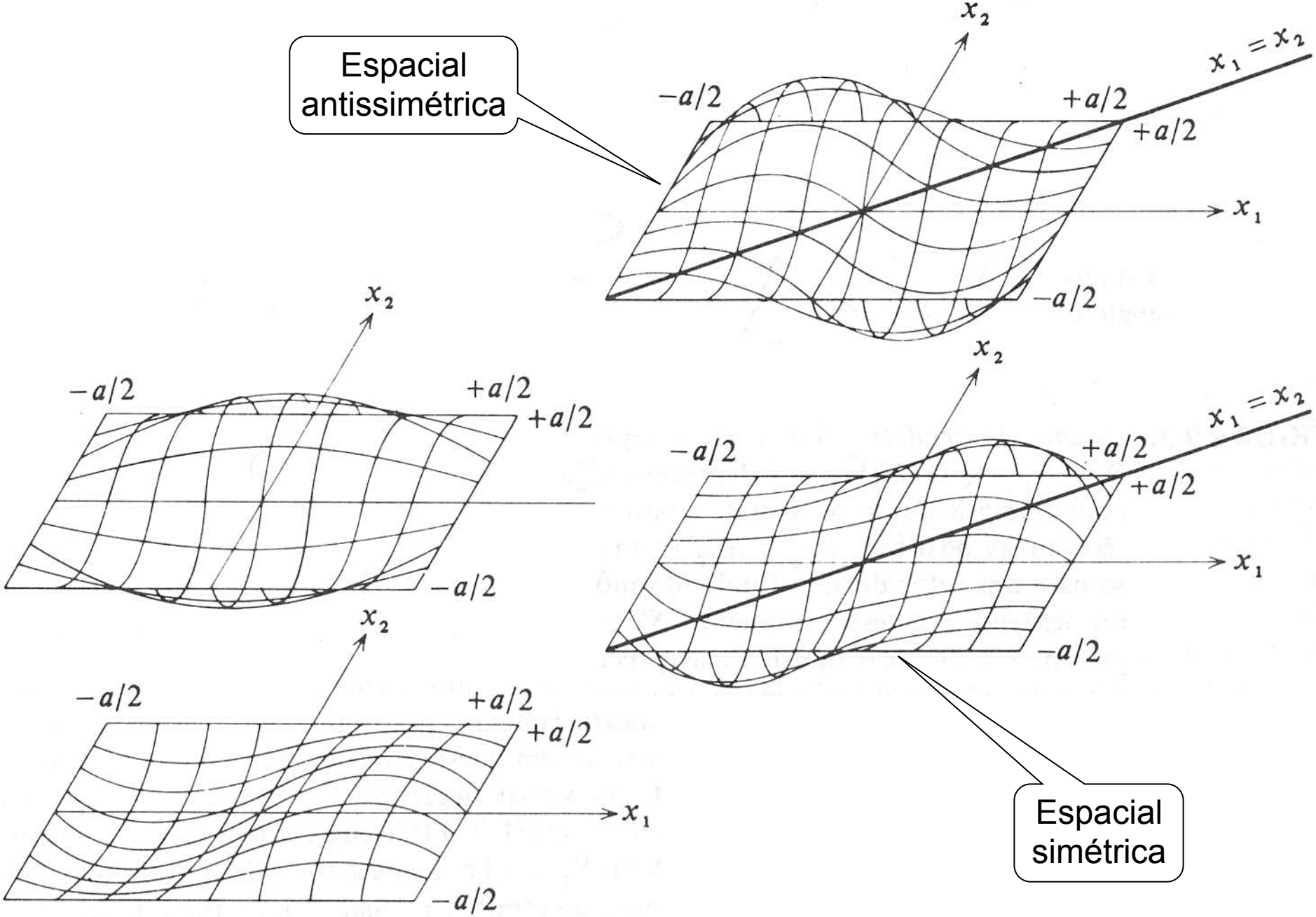
$$\left|\psi^{S}_{\text{espac.}}\right|^2 = 2\,\psi_b^*(1)\psi_a^*(2)\psi_b(1)\psi_a(2)$$

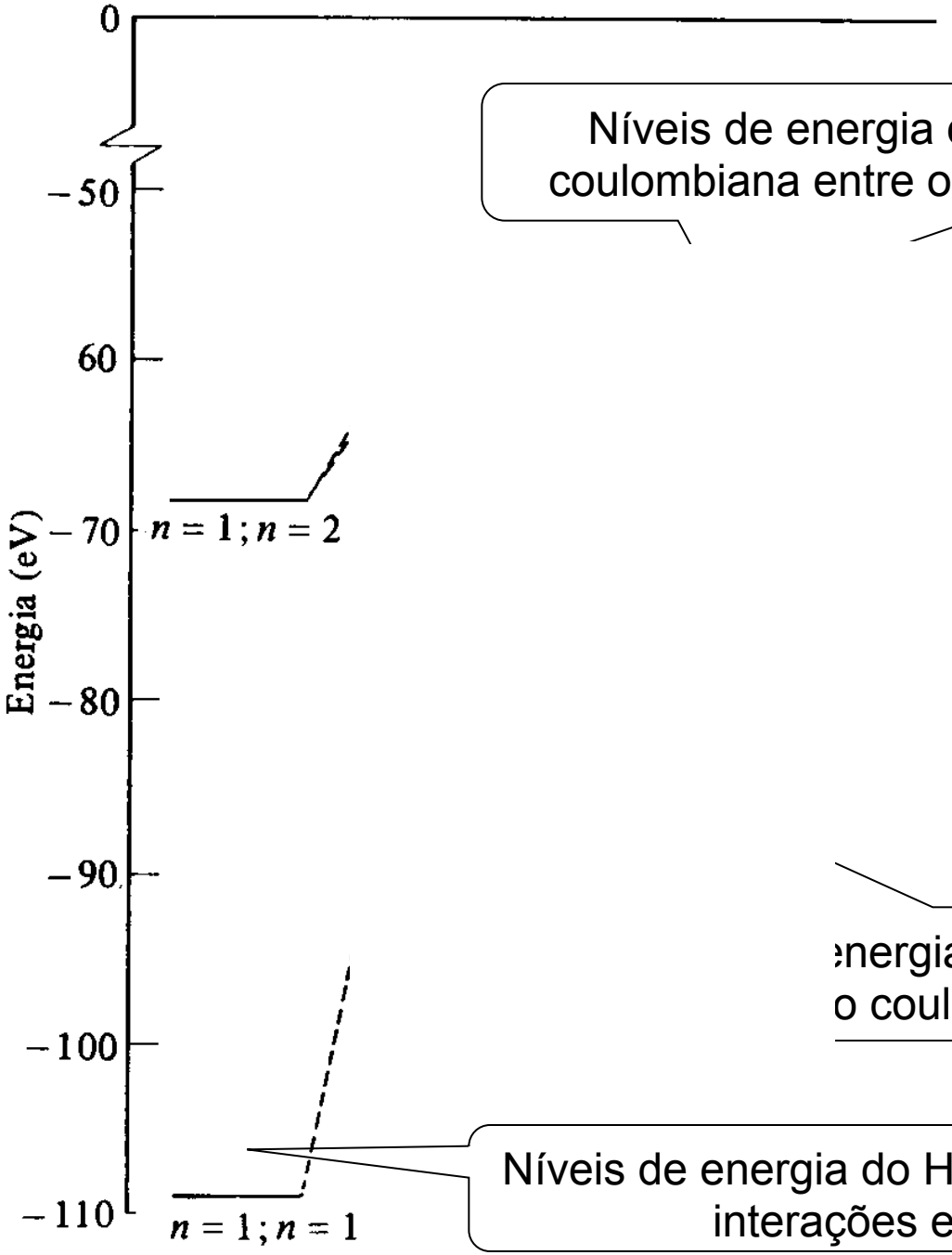
que é aproximadamente o dobro do valor médio da densidade de probabilidade para $\psi^{S}_{\text{espac.}}$, sobre todo o espaço, que é normalizada a 1:

$$\left\langle \left|\psi^{S}_{\text{espac.}}\right|^2 \right\rangle_{\text{todo espaço}} = 1$$



Forças de troca só aparecem entre partículas cujas funções de onda se superponham. Partículas distantes não sofrem esses efeitos.


Espacial antissimétrica
Espacial simétrica
x_1
x_2
$x_1 = x_2$
$-a/2$
$+a/2$



Níveis de energia do He, considerando interação coulombiana entre os e^- e também as forças de troca

energia do He, considerando
o coulombiana entre os e^-

Níveis de energia do He, desconsiderando interações entre os e^-

A teoria de Hartree

Átomos multi-eletrônicos são complicados $\Rightarrow$ tratamento por aproximações sucessivas, começando com os efeitos mais intensos e indo para os mais fracos.

Importância: resultados e também o processo.

Interação mais importante é a coulombiana, entre o e^- e o núcleo (Ze) e entre o e^- e os outros (Z-1)e^-.

São muitas e dependem das posições relativas dos envolvidos, que não são conhecidas a priori.

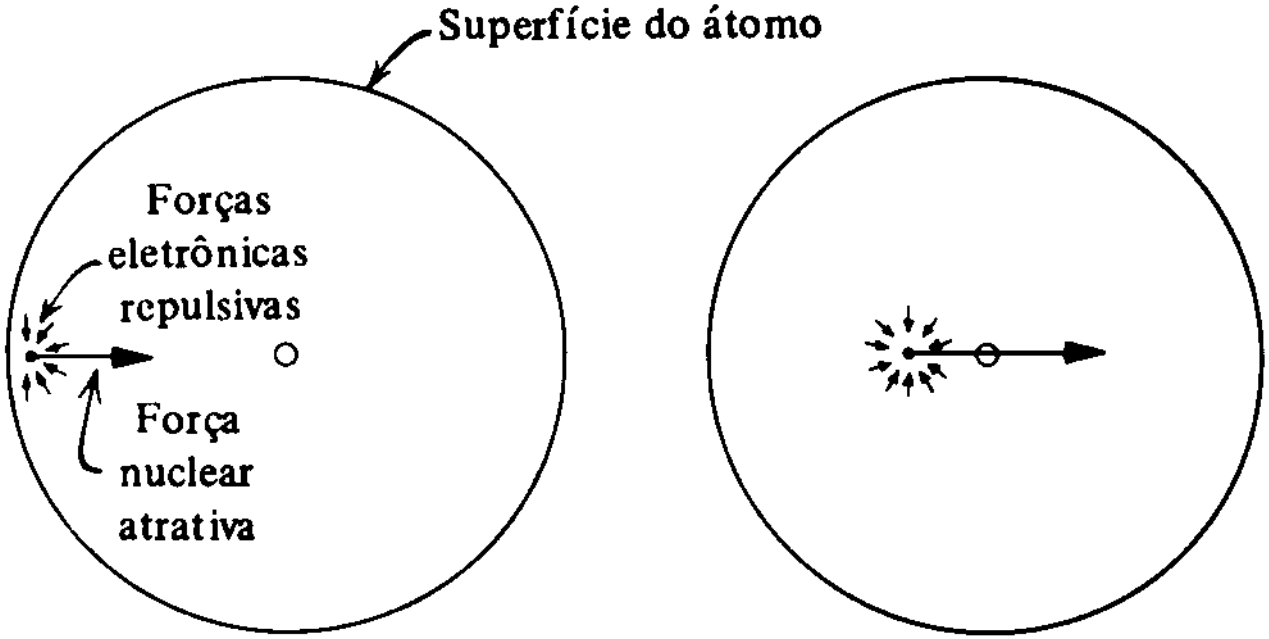
Não dá para resolver a eq. de Schrödinger direto.

A teoria de Hartree

1ª aproximação: tratar os e^- como se seus movimentos fossem independentes. Com isso, a eq. de Schrödinger pode ser separada em 1 conjunto de Z equações, uma para cada e^-.

Exigências conflitantes: movimentos independentes e interação entre eles.

Compromisso: cada e^- move-se em um potencial efetivo, esfericamente simétrico, que é a soma dos potenciais coulombianos do núcleo (atrativo) e dos (Z-1) outros e^- (repulsivos).



Perto da borda: ~ $-e$ ($+Ze$ – [Z-1]e)

Perto do núcleo: ~ $-Ze^2$

1928, Douglas Hartree, sugere resolver a eq. de Schrödinger independente de t:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r,\theta,\phi)+V(r)\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi)$$

sendo r, θ, e ϕ as coordenadas do e^-, E a energia total do e^-, $V(r)$ o potencial **efetivo** ao qual o e^- está submetido, e ψ a autofunção do e^-.

A energia total do átomo será dada pela soma das energias totais dos e^-. A autofunção total do átomo será o produto das Z autofunções dos e^- independentes.

Problema: forma de $V(r)$ não é conhecida inicialmente.

Proposta: tratamento autoconsistente.

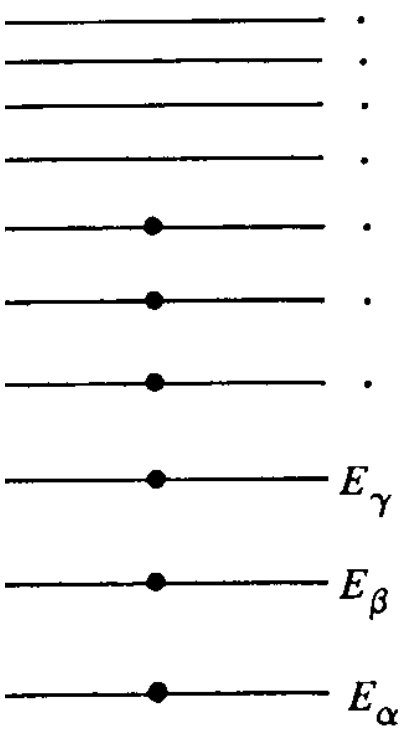
Ou seja, $V(r)$ obtido a posteriori, a partir das distribuições de carga dos e^-, deve concordar com o $V(r)$ usado para resolver a equação de Schrödinger.

1) $$1^{\text{a}}\ \text{aproximação}: V(r) = \begin{cases} -\dfrac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, & \text{se } r \to 0 \\ -\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, & \text{se } r \to \infty \end{cases}$$

+ uma interpolação razoável no meio.

2) Resolve-se a eq. de Schrödinger para 1e^-, usando $V(r)$ de 1). Com isso obtém-se as autofunções dos vários estados possíveis:

$\psi_\alpha(r,\theta,\phi)$; $\psi_\beta(r,\theta,\phi)$; $\psi_\gamma(r,\theta,\phi)$; ... com energias totais: E_α; E_β; E_γ; ... sendo que α, β, γ, ... representam cada conjunto de 4 números quânticos.



3) Estado fundamental do átomo: os estados quânticos são preenchidos de maneira a minimizar a energia total do sistema, obedecendo à condição fraca do princípio de exclusão. Assim, teremos: $\psi_\alpha(r_1,\theta_1,\phi_1)$; $\psi_\beta(r_2,\theta_2,\phi_2)$; ...

4) Calcula-se a distribuição de carga eletrônica $-e\psi^*\psi$ para cada um dos e^- e soma-se a contribuição dos (Z – 1) outros e^- à contribuição do núcleo (Ze), para definir a distribuição de carga vista por 1 determinado e^-.

5) Eletrodinâmica $\Rightarrow$ calcula-se novo $V(r)$ e faz-se a comparação com o $V(r)$ de 1). Se estiver igual (dentro de uma precisão estipulada) $\Rightarrow$ FIM. Se não $\Rightarrow$ volta para o 2).

Depois de alguns ciclos o potencial deve convergir e a solução final está determinada.

Atenção para o fato de Hartree usar a condição fraca do princípio de exclusão. Não são usadas autofunções totais antissimétricas.

Autofunção total antissimétrica $\Rightarrow$ $Z!$ termos (Z = 18 $\Rightarrow$ 6,4x10^{15} termos).

Algumas mudanças, por causa das forças de troca $\Rightarrow$ alguns e^- ficariam mais próximos, outros mais distantes, mas, na média, a distribuição seria muito parecida.

Fock → cálculos de funções de onda totais antissimétricas, para comparar com resultados de Hartree. Diferenças pequenas, mas significativas. O que é relevante é que só é necessário antis-simetrizar a parte da autofunção total que descreve os e^- do que veremos ser uma "sub-camada parcialmente cheia".

Resultados

As autofunções obtidas pela teoria de Hartree são muito próximas àquelas obtidas para um átomo monoeletrônico, pois ambas se baseiam em potenciais com simetria esférica:

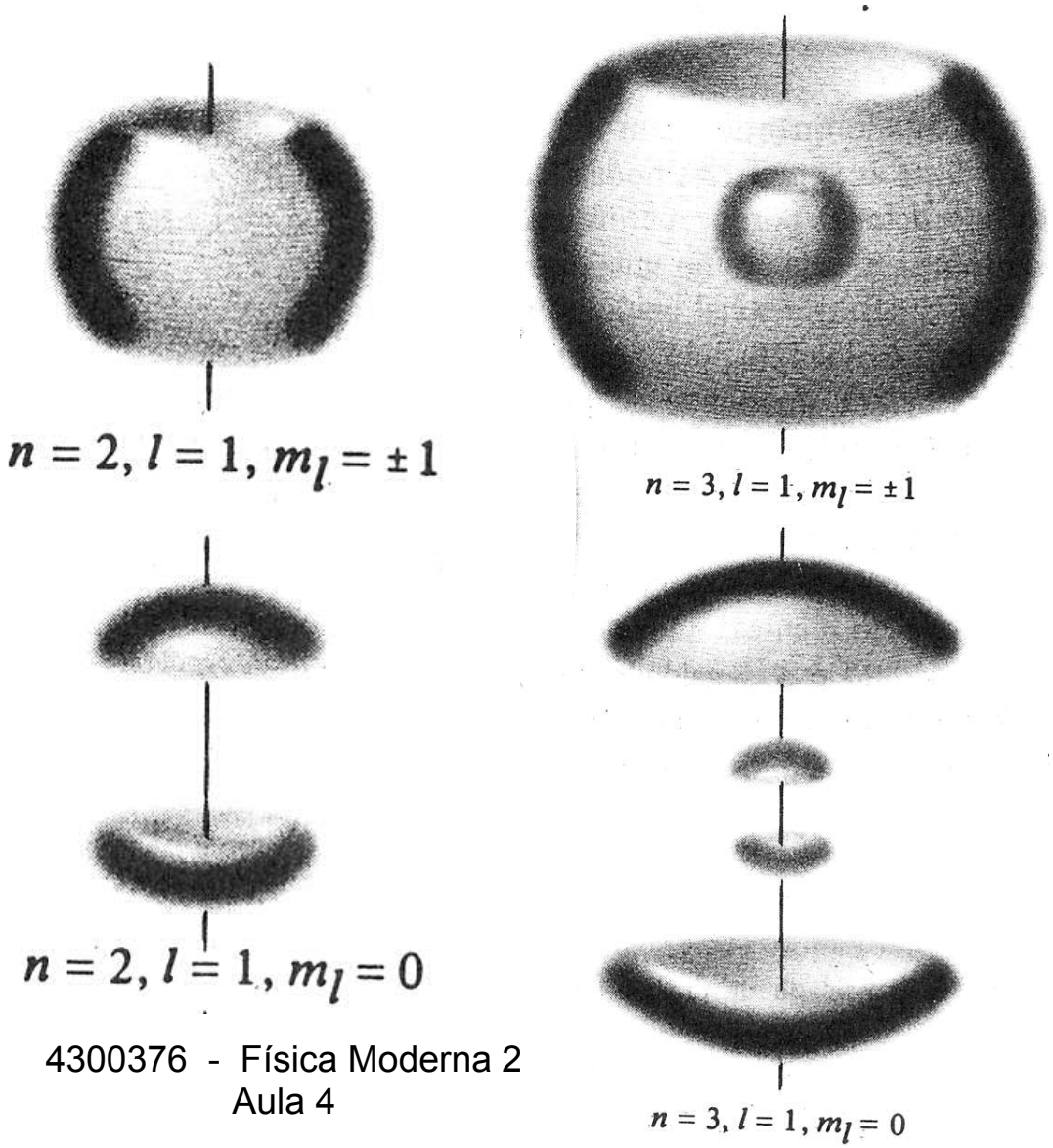
$$\psi_{n\ell m_\ell m_s} = R_{n\ell}(r)\Theta_{\ell m_\ell}(\theta)\Phi_{m_\ell}(\varphi)\left[m_s\right]$$

As autofunções de spin e angulares são exatamente as mesmas que no caso monoe^-, pois a simetria esférica foi mantida.

Portanto toda a discussão sobre as propriedades angulares e dependências em θ e φ continuam válidas.

(Moderna 1!!).

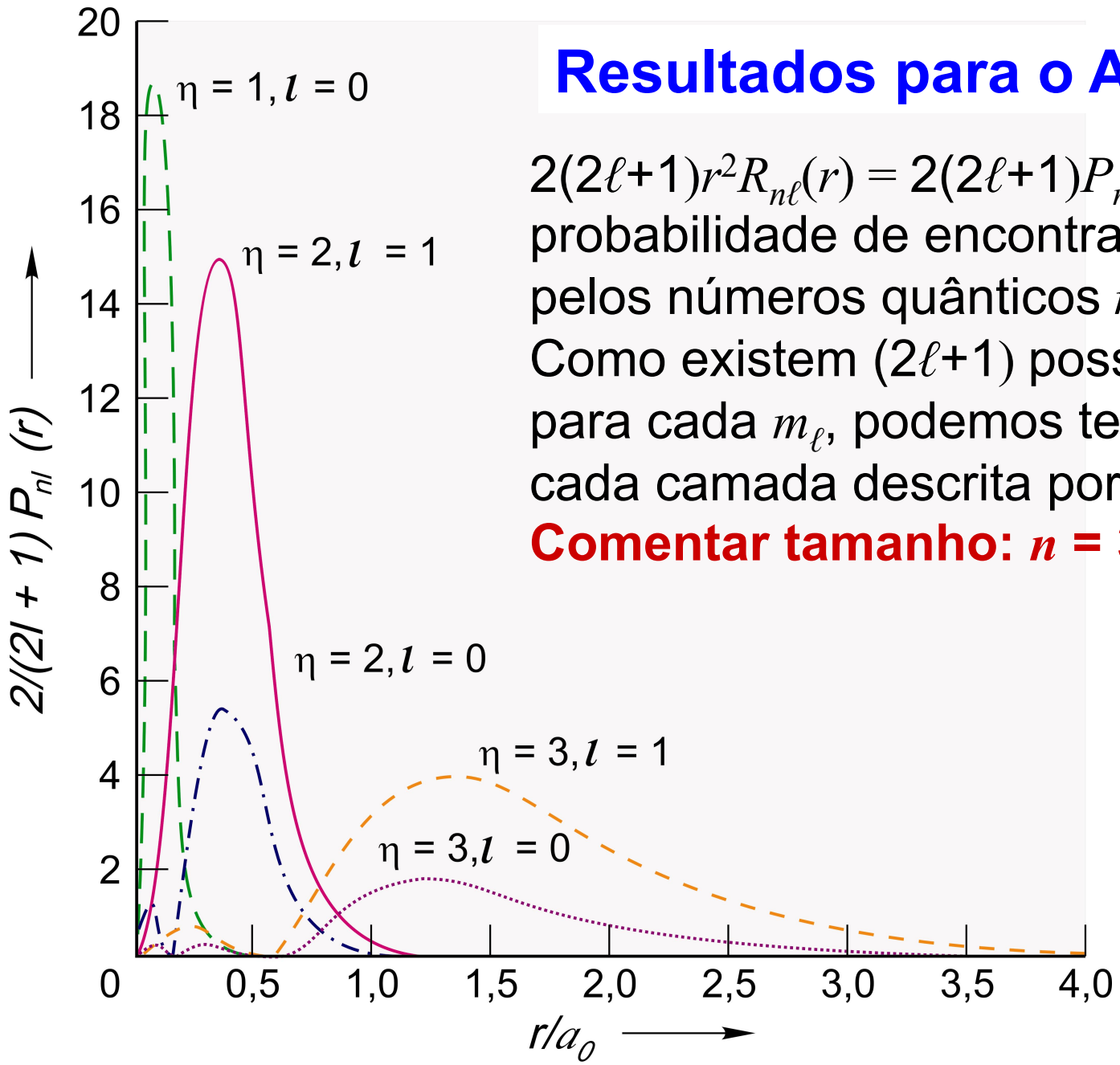
Sub-camadas preenchidas ⇒ densidade de carga com simetria esférica ⇒ só os e^- mais externos é que produzirão carga assimétrica.



Já a dependência em r é diferente daquela do átomo monoe^-, por causa do $V(r)$ diferente.

Assim, $R_{n\ell}(r)$ não tem a mesma dependência com r.

Resultados para o Argônio, Z = 18



$2(2\ell+1)r^2R_{n\ell}(r) = 2(2\ell+1)P_{n\ell}(r) \rightarrow$ probabilidade de encontrar um e^- descrito pelos números quânticos n e ℓ em r.

Como existem $(2\ell+1)$ possíveis m_ℓ e $2m_s$ para cada m_ℓ, podemos ter $2(2\ell+1)$ e^- em cada camada descrita por ℓ.

Comentar tamanho: $n = 3 \Rightarrow \langle r \rangle \approx 1{,}5a_0$

No Ar:

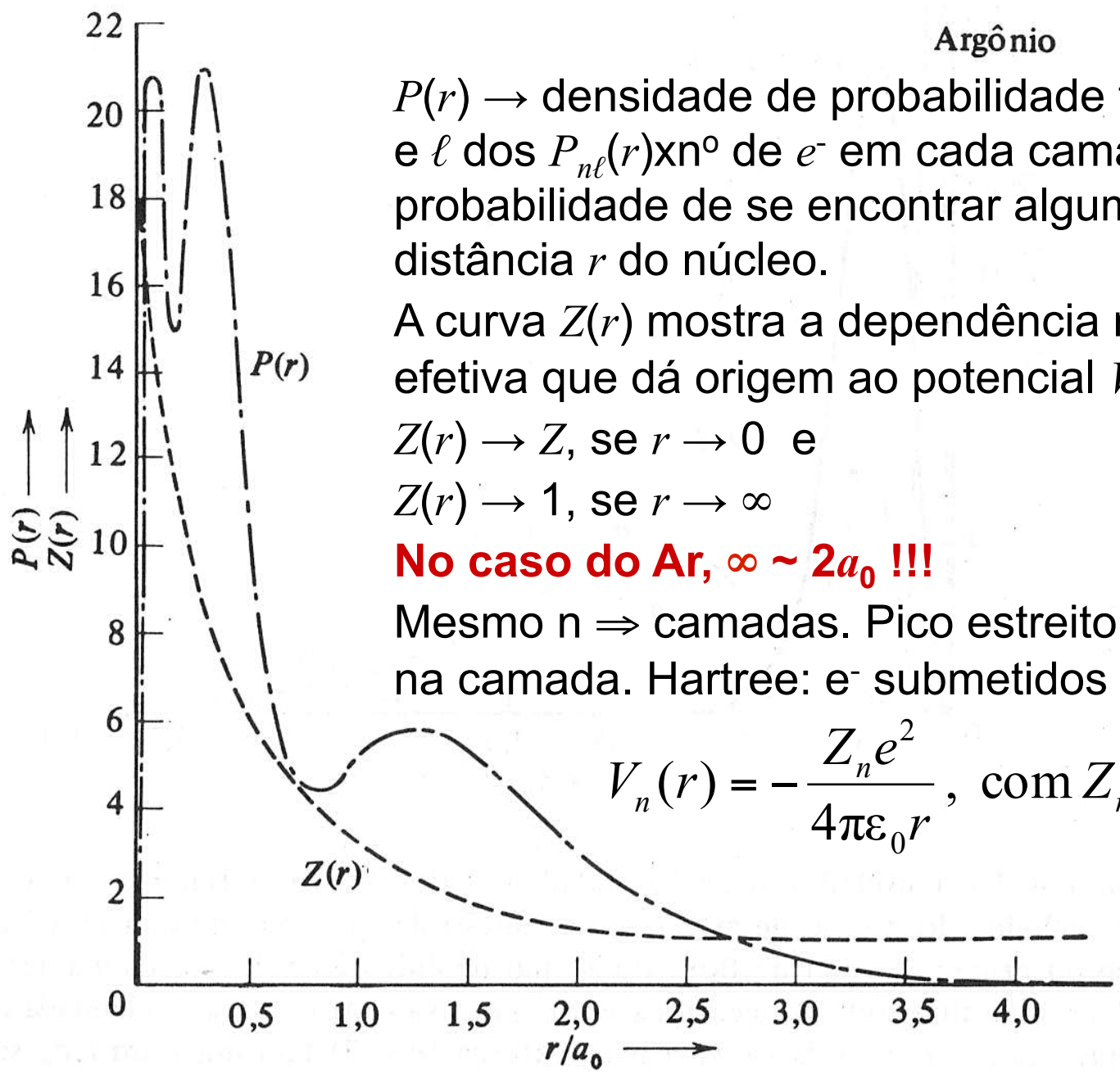
$n = 1, \ell = 0 \Rightarrow 2\ e^-$

$n = 2, \ell = 0 \Rightarrow 2\ e^-$

$n = 2, \ell = 1 \Rightarrow 6\ e^-$

$n = 3, \ell = 0 \Rightarrow 2\ e^-$

$n = 3, \ell = 1 \Rightarrow 6\ e^-$



$P(r) \rightarrow$ densidade de probabilidade total. Soma sobre n e ℓ dos $P_{n\ell}(r)$xnº de e^- em cada camada. Assim, $P(r)$ dá a probabilidade de se encontrar algum e^- a uma certa distância r do núcleo.

A curva $Z(r)$ mostra a dependência radial da carga efetiva que dá origem ao potencial $V(r)$.

$Z(r) \rightarrow Z$, se $r \rightarrow 0$ e

$Z(r) \rightarrow 1$, se $r \rightarrow \infty$

No caso do Ar, $\infty \sim 2a_0$!!!

Mesmo n $\Rightarrow$ camadas. Pico estreito $\Rightarrow$ $Z(r)$ bem definido na camada. Hartree: e^- submetidos a um potencial:

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \text{ com } Z_n = Z(r) \text{ na camada}$$

EXEMPLO 9-5

Determine os valores de Z_n para o átomo de argônio, e use estes valores para estimar a energia total dos elétrons nas três camadas populadas no estado fundamental do átomo.

Estimando, na figura 9-11, os valores médios de r associados às camadas populadas, obtendo os valores de $Z(r)$ para esses r na mesma figura, e igualando os Z_n a esses valores de $Z(r)$, encontramos para o átomo de argônio com $Z = 18$

$$Z_1 \simeq 16 \qquad \text{e} \qquad Z_2 \simeq 8 \qquad \text{e} \qquad Z_3 \simeq 3$$

Como indicado anteriormente, podemos usar a fórmula de energia para átomos monoeletrônicos, (7-22), com $Z = Z_n$

$$E \simeq -\frac{\mu Z_n^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\left(\frac{Z_n}{n}\right)^2 \times 13{,}6 \text{ eV}$$

para estimar as energias eletrônicas fornecidas por cálculos usando a teoria de Hartree. Fazendo isto, obtemos

$$E_1 \simeq -\left(\frac{16}{1}\right)^2 \times 13{,}6 \text{ eV} = -3500 \text{ eV} \qquad E_2 \simeq -\left(\frac{8}{2}\right)^2 \times 13{,}6 \text{ eV} = -220 \text{ eV}$$

$$E_3 \simeq -\left(\frac{3}{3}\right)^2 \times 13{,}6 \text{ eV} = -14 \text{ eV}$$