Partículas idênticas

Prof. Luiz T. F. Eleno

Departamento de Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena
Universidade de São Paulo



2019

Plano de aula

1. Partículas idênticas
   - Bósons e férmions
   - Princípio da Exclusão de Pauli
   - Todas as partículas do universo
   - Simetrização/antissimetrização da função de onda

2. Forças de troca
   - Forças de troca
   - Separação quadrática média
   - Ligação covalente
   - Entra o spin
   - Formação da molécula de hidrogênio, H_2

Plano de aula

1. Partículas idênticas
   - Bósons e férmions
   - Princípio da Exclusão de Pauli
   - Todas as partículas do universo
   - Simetrização/antissimetrização da função de onda

2. Forças de troca
   - Forças de troca
   - Separação quadrática média
   - Ligação covalente
   - Entra o spin
   - Formação da molécula de hidrogênio, H_2

Bósons e férmions

- Imagine duas partículas, 1 e 2. Se 1 está no estado ψ_a e 2 no estado ψ_b, a função de onda do sistema $1+2$ será um produto simples (continuamos ignorando o spin!):

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)$$

- No entanto, se as partículas são idênticas — ou seja, **indistinguíveis** — não sei qual está no estado ψ_a e qual no estado ψ_b; só sei que uma delas está no estado ψ_a e outra no estado ψ_b
- A mecânica quântica consegue tratar facilmente essa situação usando o princípio da superposição de estados:
  - **Bósons:**

$$\psi_b(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A_b \left[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)\right] \tag{1}$$

  - **Férmions:**

$$\psi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A_f \left[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)\right] \tag{2}$$

  - (A_b e A_f são apenas constantes de normalização)
- Do Modelo Padrão da Física de Partículas:

$$\begin{cases} \textbf{todas as partículas com spin inteiro são bósons} \\ \textbf{todas as partículas com spin semi-inteiro são férmions} \end{cases}$$

- A identificação das equações acima com bósons e férmions vem da Quântica Relativística
  - para nós (que usamos a teoria não-relativística), podemos considerá-las como axiomas

Princípio da Exclusão de Pauli

Princípio da Exclusão de Pauli

- Dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado.

- De fato, se $\psi_b = \psi_a$,

$$\psi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A\left[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)\right] = 0$$

  e não há partícula alguma!
- Esse é o **Princípio da Exclusão de Pauli**
  - aplica-se a quaisquer dois férmions idênticos

Todas as partículas do universo

- Talvez não tenha ficado claro: **todas as partículas do universo idênticas entre si estão interligadas pela necessidade de simetrização/antissimetrização**
  - ou seja, pelo **Princípio da Exclusão**
- Portanto, em princípio, precisaríamos **sempre** lidar com (por exemplo) **todos os elétrons do universo simultaneamente!**
- Também em princípio, se você tenta alterar o estado de um elétron do universo, o estado de todos os outros elétrons é afetado!
- **Paradoxo EPR** (Einstein-Podolsky-Rosen)
  - crítica bem-humorada de Einstein: *"spukhafte Fernwirkung"* or "efeito fantasma remoto"

Simetrização/antissimetrização da função de onda

- Uma maneira mais elegante de obter as propriedades necessárias da função de onda $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de um sistema de duas partículas idênticas (bósons ou férmions) é considerando o **operador de troca**, $\hat{P}$, que age sobre qualquer função $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ da seguinte forma:

$$\hat{P} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

- Você pode verificar (verifique mesmo!) que:
  1. $\hat{P}^2 = 1$
  2. os autovalores de $\hat{P}$ são ± 1
- Além disso, se as duas partículas são idênticas, o hamiltoniano não pode diferenciá-las
  - $\Rightarrow$ o potencial é simétrico em relação à troca das partículas, ou seja, $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$
- Isso significa que $\hat{P}$ e $\hat{H}$ são compatíveis, ou seja, comutam: $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$. Com isso, $\hat{P}$ e $\hat{H}$ têm um conjunto completo de autoestados em comum $\Rightarrow$ podemos encontrar soluções para a equação de Schrödinger que são:
  1. **simétricas — bósons**
  2. **antissimétricas — férmions**

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \tag{3}$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \tag{4}$$

- Essas são definições alternativas mas equivalentes para as Eqs. (1) e (2), sem a necessidade de definir multiplicações de dois estados de partícula única
- O princípio da exclusão de Pauli toma a seguinte forma mais geral:

Princípio da Exclusão de Pauli

- A função de onda de um sistema de férmions (bósons) idênticos é necessariamente antissimétrica (simétrica) em relação à troca de quaisquer dois deles.

Exemplo

Exemplo

- Suponha duas partículas não-interagentes entre si, ambas no mesmo poço infinito. Os estados de partícula única são

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \qquad E_n = n^2 K$$

em que $K = \pi^2\hbar^2/2ma^2$ e $n = 1, 2, \ldots$

- Se as partículas são distinguíveis, com a 1ª no estado n_1 e a 2ª no estado n_2, a função de onda será um produto simples (pois é possível usar separararação de variáveis):

$$|n_1 n_2\rangle = \psi_{n_1}(x_1)\psi_{n_2}(x_2), \qquad E_{n_1 n_2} = (n_1^2 + n_2^2)K$$

  - Estado fundamental (ef):

$$|ef\rangle = |1\,1\rangle = \frac{2}{a}\operatorname{sen}(\pi x_1)\operatorname{sen}(\pi x_2), \quad E_{11} = 2K$$

  - Primeiro estado excitado ($1e$): duplamente degenerado,

$$|1e_1\rangle = |1\,2\rangle = \frac{2}{a}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{a}x_1\right)\operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{a}x_2\right), \quad E_{12} = 5K$$

$$|1e_2\rangle = |2\,1\rangle = \frac{2}{a}\operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{a}x_1\right)\operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{a}x_2\right), \quad E_{21} = 5K$$

Exemplo (cont.)

Exemplo (cont.)

- Se as partículas são **bósons idênticos,** a função de onda será simétrica
  - Estado fundamental: o mesmo que para partículas distinguíveis
  - Primeiro estado excitado: *não-degenerado:*

$$|1e\rangle = \frac{\sqrt{2}}{a}\left[\text{sen}\left(\frac{\pi}{a}x_1\right)\text{sen}\left(\frac{2\pi}{a}x_2\right) + \text{sen}\left(\frac{2\pi}{a}x_1\right)\text{sen}\left(\frac{\pi}{a}x_2\right)\right], \quad E_{1e} = 5K$$

- Se as partículas são **férmions idênticos,** a função de onda será antissimétrica
  - Estado fundamental: tem energia $5K$,

$$|ef\rangle = \frac{\sqrt{2}}{a}\left[\text{sen}\left(\frac{\pi}{a}x_1\right)\text{sen}\left(\frac{2\pi}{a}x_2\right) - \text{sen}\left(\frac{2\pi}{a}x_1\right)\text{sen}\left(\frac{\pi}{a}x_2\right)\right], \quad E_{ef} = 5K$$

Exercícios

58. (a) Se ψ_a e ψ_b são ortogonais, e ambas normalizáveis, qual é o valor das constantes A_b e A_f nas Eqs. (1) e (2)?
    (b) Se $\psi_a = \psi_b$, qual é o valor da constante A_b na Eq. (1)? (Isso, é claro, só faz sentido para bósons.)
59. (a) Escreva o hamiltoniano para duas partículas não-interagentes no poço quadrado infinito. Verifique se o estado fundamental para dois férmions idênticos é autofunção de $\hat{H}$, com autovalor adequado.
    (b) Construa os próximos dois estados (função de onda e energia) para os três casos do exemplo do poço infinito (partículas distinguíveis, bósons idênticos e férmions idênticos). Se for um estado degenerado, liste todas as possibilidades.

Plano de aula

1. Partículas idênticas
   - Bósons e férmions
   - Princípio da Exclusão de Pauli
   - Todas as partículas do universo
   - Simetrização/antissimetrização da função de onda

2. Forças de troca
   - Forças de troca
   - Separação quadrática média
   - Ligação covalente
   - Entra o spin
   - Formação da molécula de hidrogênio, H_2

Forças de troca

- A necessidade de simetrização/antissimetrização (e o spin) tem consequências profundas!
- Para demonstrar, vamos trabalhar um exemplo unidimensional simples:

Exemplo unidimensional simples

- Digamos que uma partícula está no estado $\psi_a(x)$, outra no estado $\psi_b(x)$, e que esses dois estados sejam normalizados e ortogonais entre si (sem considerar ainda o spin!)
  1. Se as partículas são distinguíveis, a função de onda combinada é
  $$\psi(x_1, x_2) = \psi_a(x_1)\psi_b(x_2)$$
  2. Se as partículas são bósons idênticos, a função de onda combinada é
  $$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) + \psi_a(x_2)\psi_b(x_1)\right]$$
  3. Se as partículas são férmions idênticos, a função de onda combinada é
  $$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(x_1)\psi_b(x_2) - \psi_a(x_2)\psi_b(x_1)\right]$$

  (o fator $1/\sqrt{2}$ vem da resposta do ex. 58)
- Vamos calcular em cada caso o valor esperado do quadrado da separação entre as duas partículas:
$$\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle = \left\langle (x_1 - x_2)^2 \right\rangle = \left\langle x_1^2 \right\rangle + \left\langle x_2^2 \right\rangle - 2\left\langle x_1 x_2 \right\rangle$$

Caso 1. Partículas distinguíveis

- Vamos calcular termo a termo:
  - $\langle x_1^2 \rangle$:

$$\left\langle x_1^2 \right\rangle = \iint \psi_a^*(x_1)\psi_b^*(x_2)x_1^2\psi_a(x_1)\psi_b(x_1)dx_1dx_2 = \int x_1^2|\psi_a(x_1)|^2dx_1 \int |\psi_b(x_2)|^2dx_2 = \left\langle x^2 \right\rangle_a$$

    que é o valor esperado de x^2 de uma partícula no estado ψ_a
  - Similarmente:

$$\left\langle x_2^2 \right\rangle = \left\langle x^2 \right\rangle_b$$

    que é o valor esperado de x^2 de uma partícula no estado ψ_b
  - $\langle x_1 x_2 \rangle$:

$$\langle x_1 x_2 \rangle = \int x_1|\psi_a(x_1)|^2dx_1 \int x_2|\psi_b(x_2)|^2dx_2 = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b$$

- Com isso, a separação quadrática média para duas partículas distinguíveis fica

$$\boxed{\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle_d = \left\langle x^2 \right\rangle_a + \left\langle x^2 \right\rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b}$$

(a resposta seria a mesma se a partícula 1 estivesse no estado ψ_b e a partícula 2 no estado ψ_a)

Casos 2 e 3. Bósons e férmions

- $\langle x_1^2 \rangle$:

$$\left\langle x_1^2 \right\rangle = \iint \psi^*(x_1, x_2) x_1^2 \psi(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = \iint x_1^2 |\psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2$$

Mas

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = \frac{1}{2}\left[|\psi_a(x_1)|^2 \, |\psi_b(x_2)|^2 + |\psi_b(x_1)|^2 \, |\psi_a(x_2)|^2 \pm \psi_a^*(x_1)\psi_b(x_1)\psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2) \pm \psi_b^*(x_1)\psi_a(x_1)\psi_a^*(x_2)\psi_b(x_2)\right]$$

(sinal $+$ para bósons e $-$ para férmions)
Assim:

$$\begin{aligned}\left\langle x_1^2 \right\rangle =& \frac{1}{2}\left[\int x_1^2 |\psi_a(x_1)|^2 dx_1 \int |\psi_b(x_2)|^2 dx_2 + \int x_1^2 |\psi_b(x_1)|^2 dx_1 \int |\psi_a(x_2)|^2 dx_2 \right. \\ & \left. \pm \int x_1^2 \psi_a^*(x_1)\psi_b(x_1) dx_1 \int \psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2) dx_2 \pm \int x_1^2 \psi_b^*(x_1)\psi_a(x_1) dx_1 \int \psi_a^*(x_2)\psi_b(x_2) dx_2 \right]\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left\langle x_1^2 \right\rangle = \frac{1}{2}\left[\left\langle x^2 \right\rangle_a + \left\langle x^2 \right\rangle_b\right]$$

- Similarmente para $\langle x_2^2 \rangle$:

$$\left\langle x_2^2 \right\rangle = \frac{1}{2}\left[\left\langle x^2 \right\rangle_b + \left\langle x^2 \right\rangle_a\right]$$

- É esperado que $\langle x_1^2 \rangle = \langle x_2^2 \rangle$, pois não é possível separar os estados de partículas indistinguíveis

Casos 2 e 3. Bósons e férmions (cont.)

- Falta calcular $\langle x_1 x_2 \rangle$:

$$\begin{aligned}\langle x_1 x_2 \rangle =& \frac{1}{2}\left[\int x_1 |\psi_a(x_1)|^2 dx_1 \int x_2 |\psi_b(x_2)|^2 dx_2 + \int x_1 |\psi_b(x_1)|^2 dx_1 \int x_2 |\psi_a(x_2)|^2 dx_2 \right.\\ & \left. \pm \int x_1 \psi_a^*(x_1)\psi_b(x_1) dx_1 \int x_2 \psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2) dx_2 \pm \int x_1 \psi_b^*(x_1)\psi_a(x_1) dx_1 \int x_2 \psi_a^*(x_2)\psi_b(x_2) dx_2 \right]\\ =& \frac{1}{2}\left[\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b + \langle x \rangle_b \langle x \rangle_a \pm \langle x \rangle_{ab} \langle x \rangle_{ba} \pm \langle x \rangle_{ba} \langle x \rangle_{ab}\right]\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle x_1 x_2 \rangle = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \pm |\langle x \rangle_{ab}|^2$$

em que

$$\langle x \rangle_{ab} = \int x \psi_a^*(x) \psi_b(x) dx$$

- Juntando finalmente todos os resultados:

$$\boxed{\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle_\pm = \left\langle x^2 \right\rangle_a + \left\langle x^2 \right\rangle_b - 2 \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \mp 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2}$$

Comparando os três casos

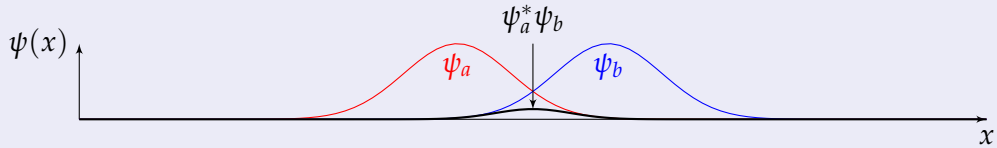
- Comparando duas partículas distinguíveis ($\langle(\Delta x)^2\rangle_d$) e partículas idênticas ($\langle(\Delta x)^2\rangle_\pm$):

$$\langle(\Delta x)^2\rangle_\pm = \langle(\Delta x)^2\rangle_d \mp 2\,|\langle x\rangle_{ab}|^2$$

- Assim, em comparação a duas partículas distinguíveis (nos mesmos estados):
  1. função de onda com parte espacial simétrica tende a aproximar as partículas
  2. função de onda com parte espacial antissimétrica tende a afastar as partículas
- No entanto, isso só é importante quando $\langle x\rangle_{ab} \neq 0$
  - Veja que $\langle x\rangle_{ab} \approx 0$ sempre que ψ_a e ψ_b não se sobrepõem (ou seja, se $\psi_a \approx 0$ onde $\psi_b \neq 0$ e vice-versa)
- Sem sobreposição (partículas afastadas):



- Com sobreposição (partículas próximas):



Todas as partículas do universo

na prática...

- Relembrando: **todas as partículas do universo idênticas entre si estão interligadas pela necessidade de simetrização/antissimetrização**
  - ou seja, pelo **Princípio da Exclusão**
- Portanto, em princípio, precisaríamos **sempre** lidar com (por exemplo) **todos os elétrons do universo simultaneamente!**
- Também em princípio, se você tenta alterar o estado de um elétron do universo, o estado de todos os outros elétrons é afetado!
- No entanto, como vimos no último slide, só precisamos nos preocupar com partículas idênticas ocupando estados com alguma sobreposição
  - na prática, podemos nos preocupar com poucas partículas (aquelas que formam um átomo, uma molécula, um sólido, ...) e desprezar todas as demais, já que elas contribuem muito pouco para o valor esperado de grandezas de interesse, como a separação média

Exercícios

Exercícios

60. Imagine duas partículas não-interagentes de mesmo spin e mesma massa m no poço quadrado infinito. Se uma está no estado ψ_n e a outra no estado ψ_l (com $l \neq n$), calcule $\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle$, supondo que sejam
    (a) partículas distinguíveis;
    (b) bósons idênticos;
    (c) férmions idênticos.
61. Imagine que você tenha três partículas, nos estados $\psi_a(x)$, $\psi_b(x)$ e $\psi_c(x)$, respectivamente. Supondo que os estados sejam ortonormais, construa estados de três partículas que representem:
    (a) partículas distinguíveis;
    (b) bósons idênticos (função de onda simétrica em relação à troca de quaisquer duas partículas);
    (c) férmions idênticos (função de onda antissimétrica em relação à troca de quaisquer duas partículas). **Dica:** o truque é usar os **determinantes de Slater**, cuja primeira linha é $\psi_a(x_1)\ \psi_b(x_1)\ \psi_c(x_1)$, a segunda é $\psi_a(x_2)\ \psi_b(x_2)\ \psi_c(x_2)$, etc.

Mais exercícios

Exercícios

62. Imagine duas partículas não-interagentes de mesmo spin e mesma massa m no potencial do oscilador harmônico. Se uma está no estado fundamental e a outra no primeiro estado excitado, calcule $\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle$, supondo que sejam
    (a) partículas distinguíveis;
    (b) bósons idênticos;
    (c) férmions idênticos.
63. Suponha que você tenha três partículas e três diferentes estados de partícula simples disponíveis, $\psi_a(x)$, $\psi_b(x)$ e $\psi_c(x)$. Quantos estados diferentes de três partículas podem ser construídos se elas forem
    (a) partículas distinguíveis;
    (b) bósons idênticos;
    (c) férmions idênticos.

Forças de troca

- Como vimos, um sistema de duas partículas idênticas sente uma "força" agindo sobre elas:
  1. "força de atração" se a parte espacial da função de onda é simétrica
  2. "força de repulsão" se a parte espacial da função de onda é antissimétrica
- Chamamos isso de **força de troca**
  - não é realmente uma força, é apenas uma consequência do Princípio da Exclusão (ou seja, da necessidade de simetrização/antissimetrização espacial)
- Não há nenhum equivalente clássico para esse fenômeno, ele é puramente quântico!

Ligação covalente

- Considere, por exemplo, o estado fundamental da molécula de hidrogênio, H_2
  - 2 prótons (p) e 2 elétrons (e^-)
  - O estado fundamental (a grosso modo) é constituído por um elétron no estado fundamental atômico (que encontramos na aula "Átomo de hidrogênio") centrado em cada núcleo
- Elétrons são férmions $\Rightarrow$ a função de onda do sistema de 2 elétrons é antissimétrica
  - se esse fosse o fim da história, não haveria a molécula de hidrogênio!
  - mais que isso: não haveria ligação covalente!
  - isso porque a antissimetrização espacial tende a afastar os elétrons um do outro, como no caso (a) abaixo. Com isso, os núcleos são atraídos pelos elétrons e também se afastam um do outro!
- A ligação covalente só acontece se a parte espacial da função de onda é simétrica, como em (b)
  - os elétrons (pela ação da força de troca) tendem a se concentrar em direção ao centro, entre os dois prótons
  - com isso, os núcleos são atraídos eletrostaticamente pela concentração de carga negativa dos elétrons $\Rightarrow$ ligação química!

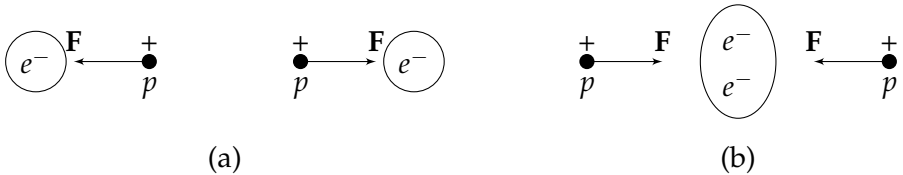


Figura: Esquema ilustrativo da ligação covalente: (a) configuração antissimétrica produz "força" repulsiva; (b) configuração simétrica produz "força" atrativa

- Mas sabemos que a molécula de H_2 existe! Qual é a solução?

Ligação covalente

- Considere, por exemplo, o estado fundamental da molécula de hidrogênio, H_2
  - 2 prótons (p) e 2 elétrons (e^-)
  - O estado fundamental (a grosso modo) é constituído por um elétron no estado fundamental atômico (que encontramos na aula "Átomo de hidrogênio") centrado em cada núcleo
- Elétrons são férmions $\Rightarrow$ a função de onda do sistema de 2 elétrons é antissimétrica
  - se esse fosse o fim da história, não haveria a molécula de hidrogênio!
  - mais que isso: não haveria ligação covalente!
  - isso porque a antissimetrização espacial tende a afastar os elétrons um do outro, como no caso (a) abaixo. Com isso, os núcleos são atraídos pelos elétrons e também se afastam um do outro!
- A ligação covalente só acontece se a parte espacial da função de onda é simétrica, como em (b)
  - os elétrons (pela ação da força de troca) tendem a se concentrar em direção ao centro, entre os dois prótons
  - com isso, os núcleos são atraídos eletrostaticamente pela concentração de carga negativa dos elétrons $\Rightarrow$ ligação química!

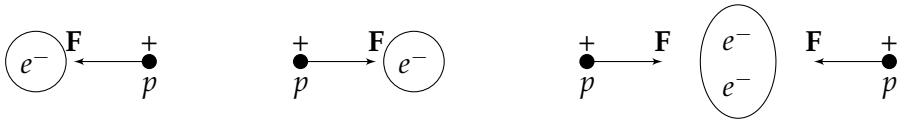


Figura: Esquema ilustrativo da ligação covalente: (a) configuração antissimétrica produz "força" repulsiva; (b) configuração simétrica produz "força" atrativa

- Mas sabemos que a molécula de H_2 existe! Qual é a solução?
  - Resposta: o **spin,** que desprezamos até agora!

Entra o spin

- Até agora, ignoramos o spin
- Mas vimos que o estado de uma partícula depende de suas coordenadas espaciais e de seu spin:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{S}) = \psi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{S})$$

  onde $\chi(\mathbf{s})$ é um **spinor** que descreve a dependência da função de onda com o spin da partícula
  - (esse é um caso particular em que não há *acoplamento* entre spin e posição; se existe acoplamento, a função de onda será uma combinação linear de estados desacoplados; mas esse é um detalhe que não afeta o argumento)
- O **Princípio da Exclusão** afirma a necessidade de simetrização/antissimetrização da função de onda **completa,** e não apenas a sua parte espacial
- Assim:
  1. um sistema de bósons idênticos tem uma função de onda total simétrica
  2. um sistema de férmions idênticos tem uma função de onda total antissimétrica

Ligação covalente e spin

na molécula de hidrogênio

- Na molécula de H_2, sabemos que, para haver ligação química, a **parte espacial da função de onda deve ser simétrica**
  - caso contrário, os prótons tendem a se afastar e não há a formação da molécula!
- Mas, se a função de onda completa é um produto da parte espacial por um spinor na forma

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{S}) = \psi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{S})$$

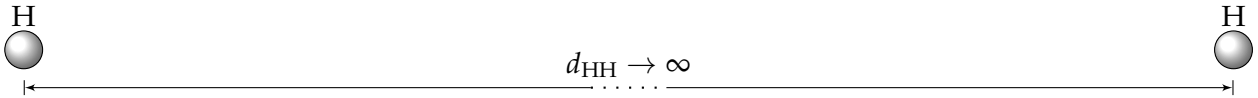
  e deve ser antissimétrica (pois elétrons são férmions) $\Rightarrow$ **o spinor deve ser antissimétrico** no estado fundamental da molécula de H_2
- Na Aula sobre "Spin" vimos os possíveis estados de um sistema de dois spins 1/2:
  1. três estados tripleto: $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$ e $(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$
  2. um estado singleto: $(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)/\sqrt{2}$
- os três estados tripleto são **simétricos**: trocar os elétrons não altera o spinor
- mas o estado singleto é **antissimétrico**: trocando os elétrons, obtemos

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle\right) = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

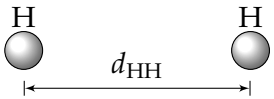
  (ou seja, o spinor singleto muda de sinal pela troca das partículas)
- Portanto, **no estado fundamental da molécula de H_2, os elétrons estão na configuração singleto**
  - fato confirmado pelos químicos
    - que, no entanto, muitas vezes dizem que os elétrons estão alinhados antiparalelamente — o que é inconclusivo, pois o mesmo acontece em um dos estados tripleto!

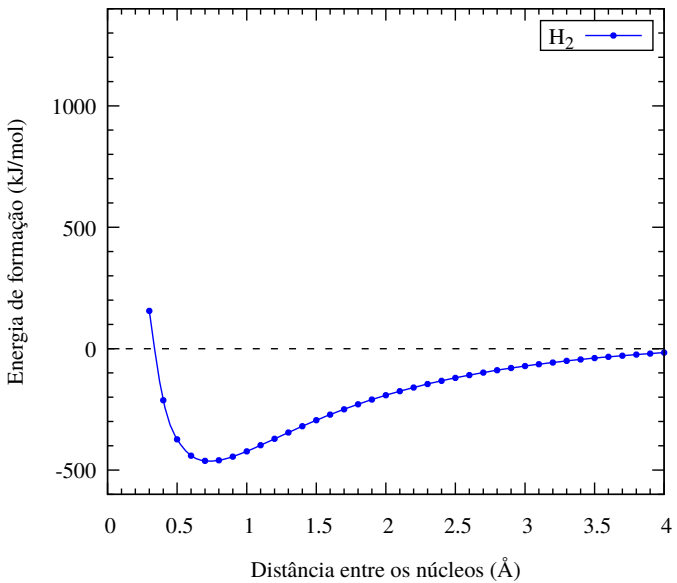
Formação da molécula de hidrogênio, H_2

- O que acontece quando dois átomos de hidrogênio isolados,

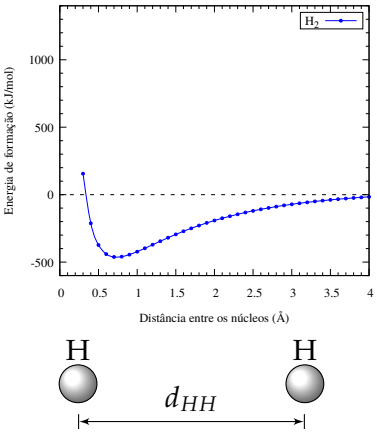


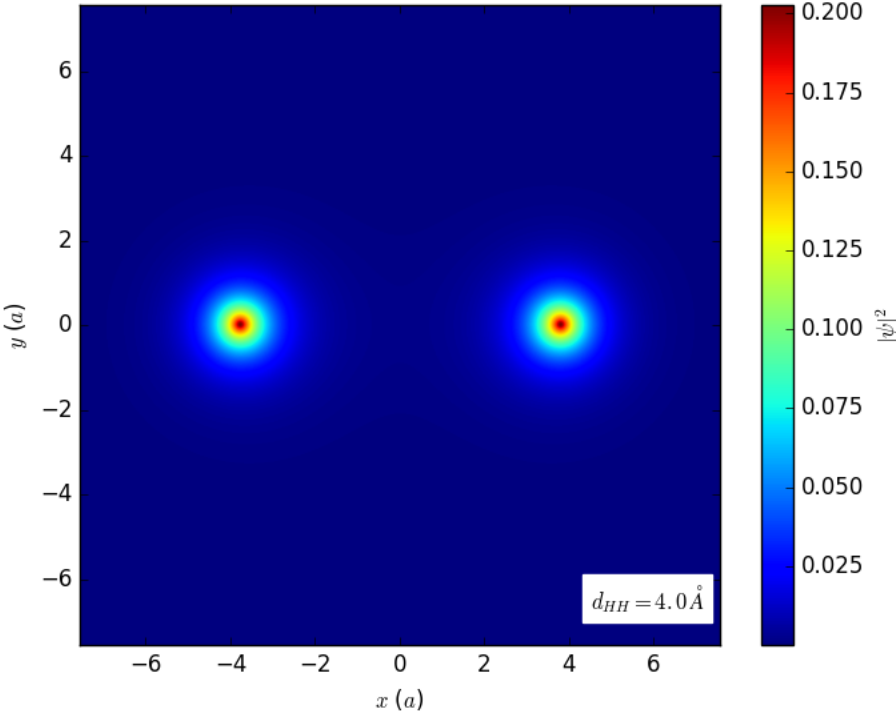
- se aproximam a menos de 1Å um do outro?



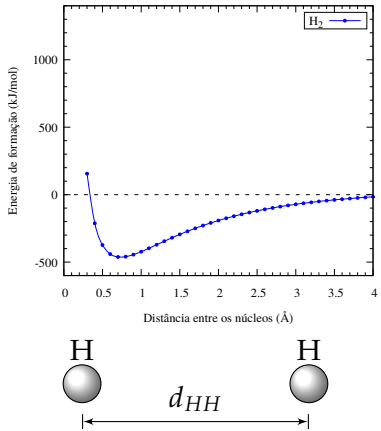


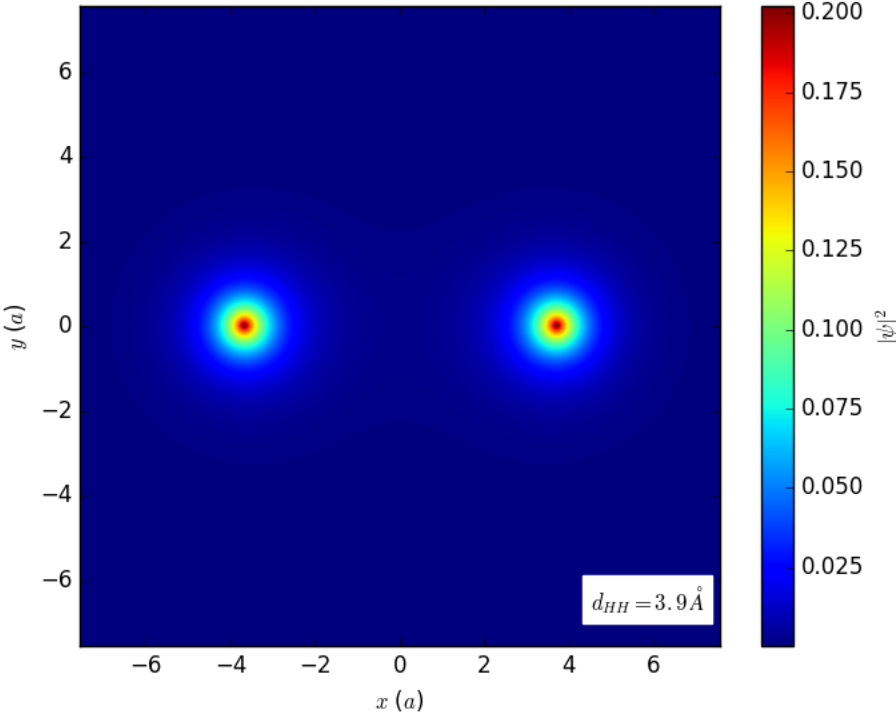
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



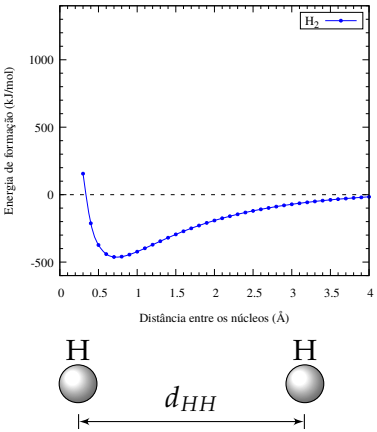


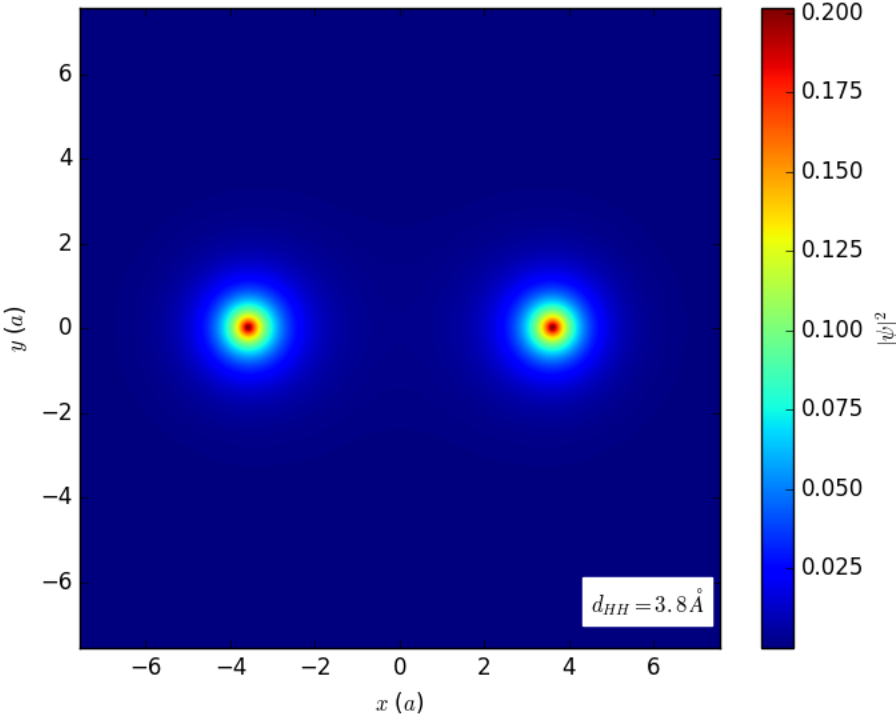
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



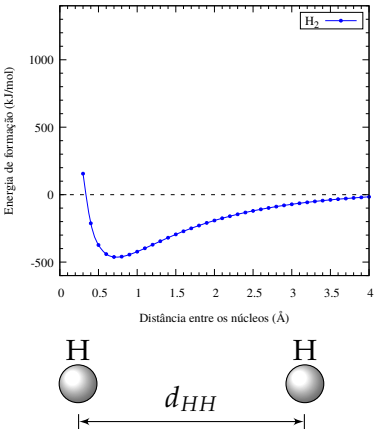


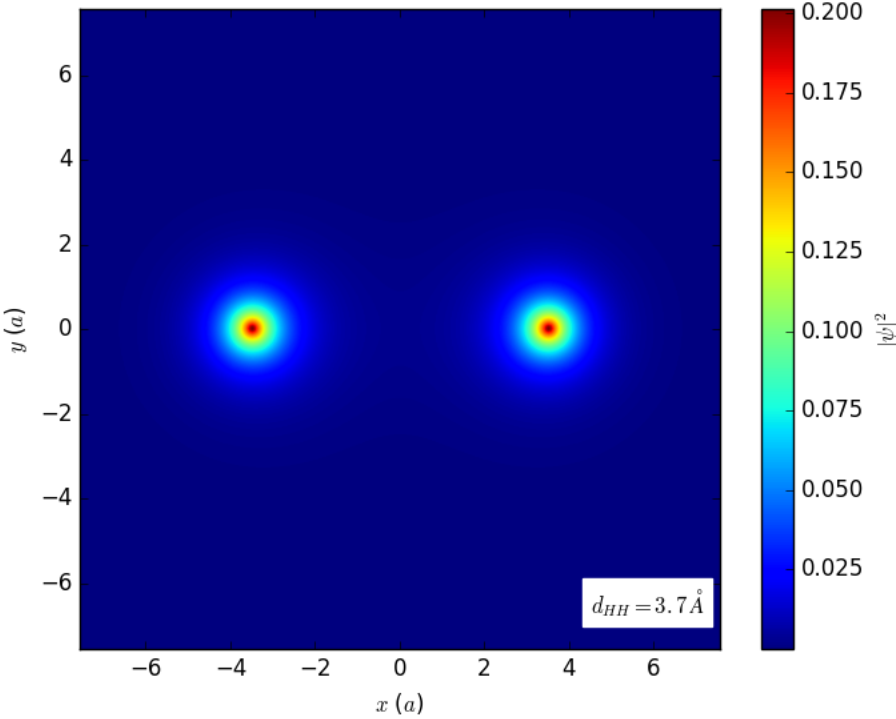
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



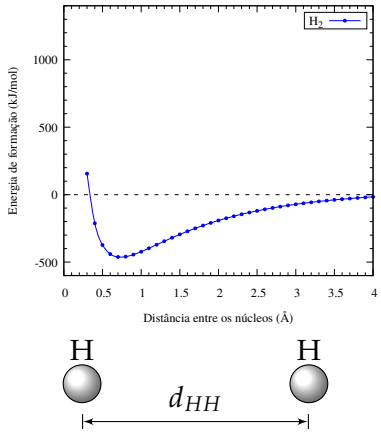


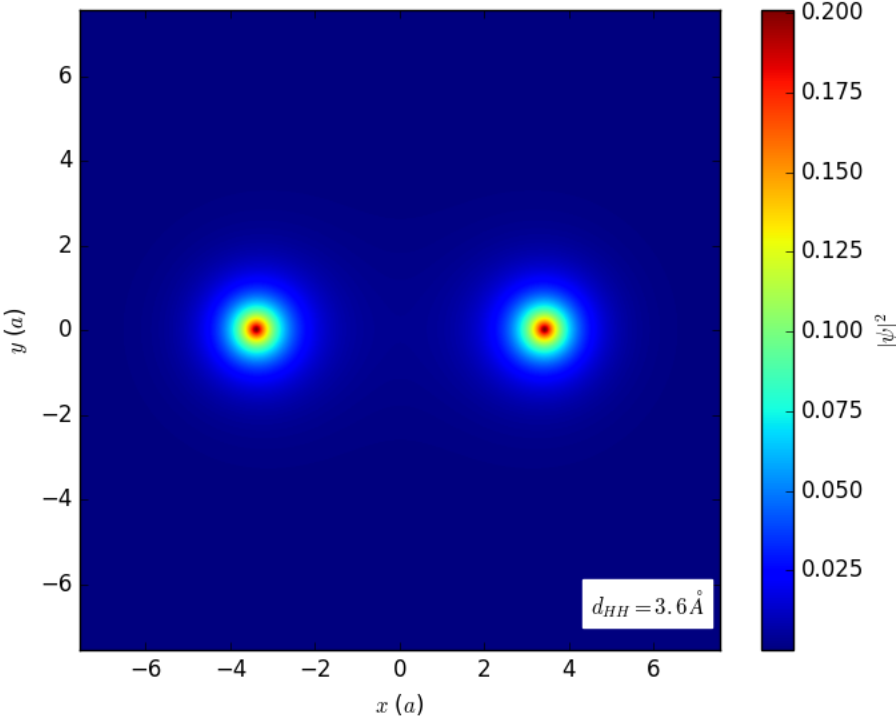
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



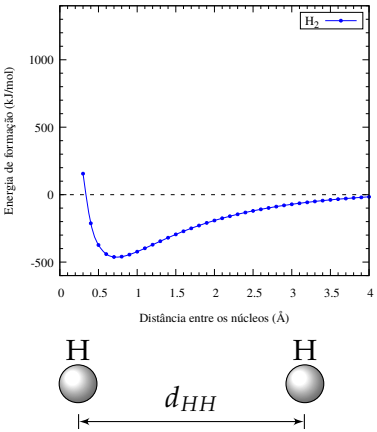


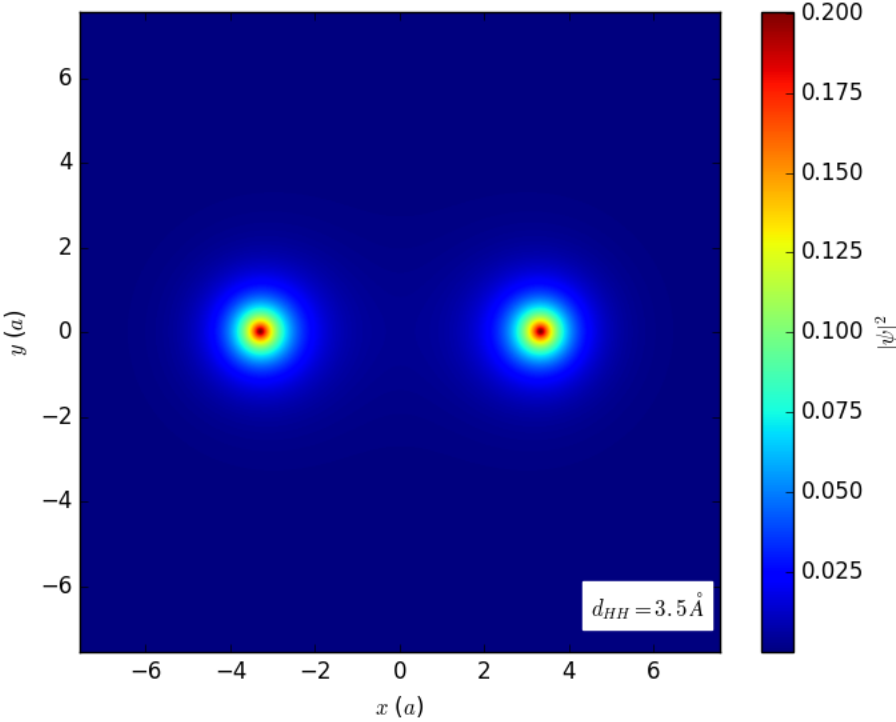
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



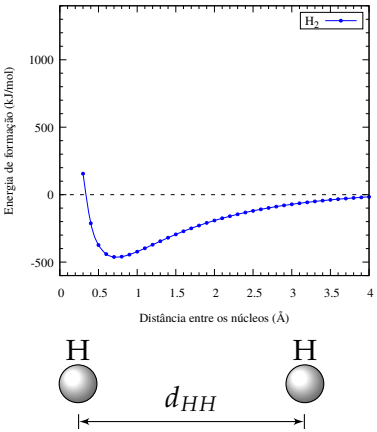


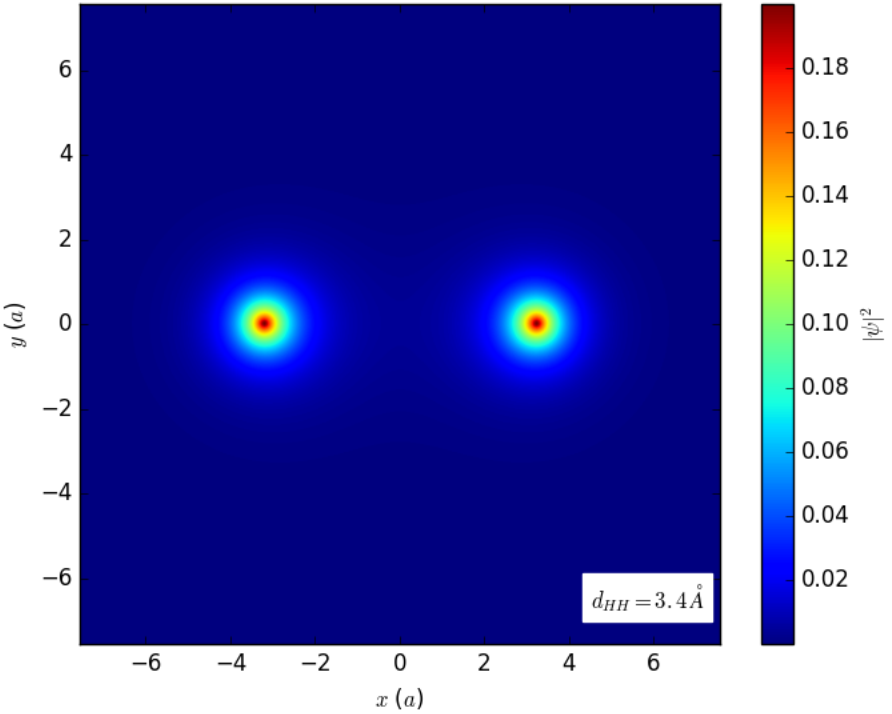
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



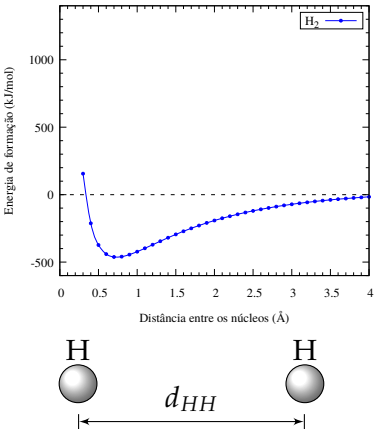


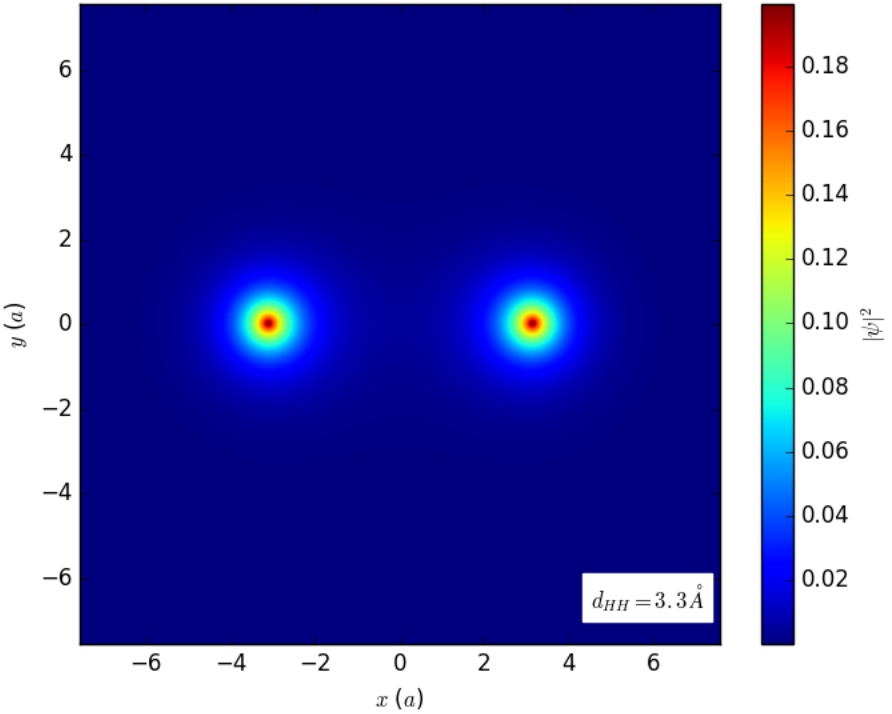
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



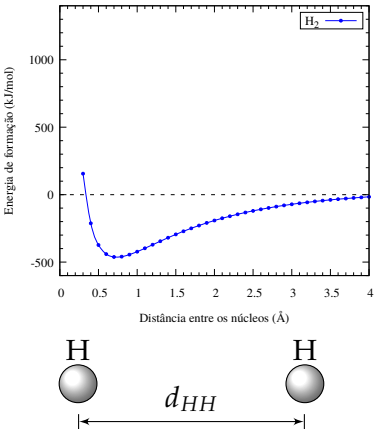


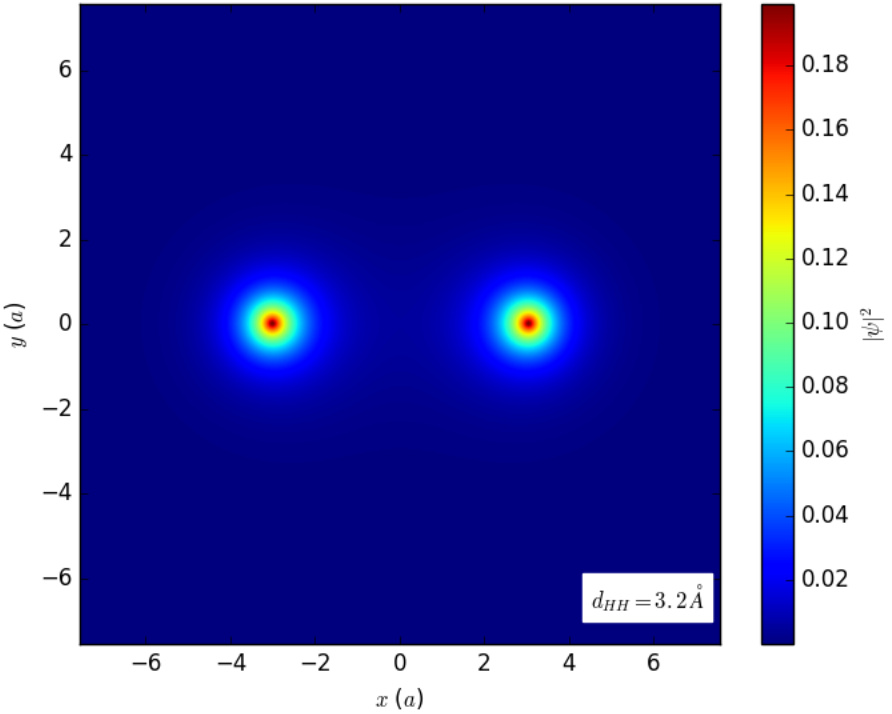
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



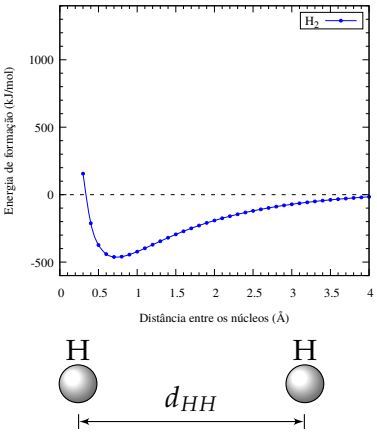


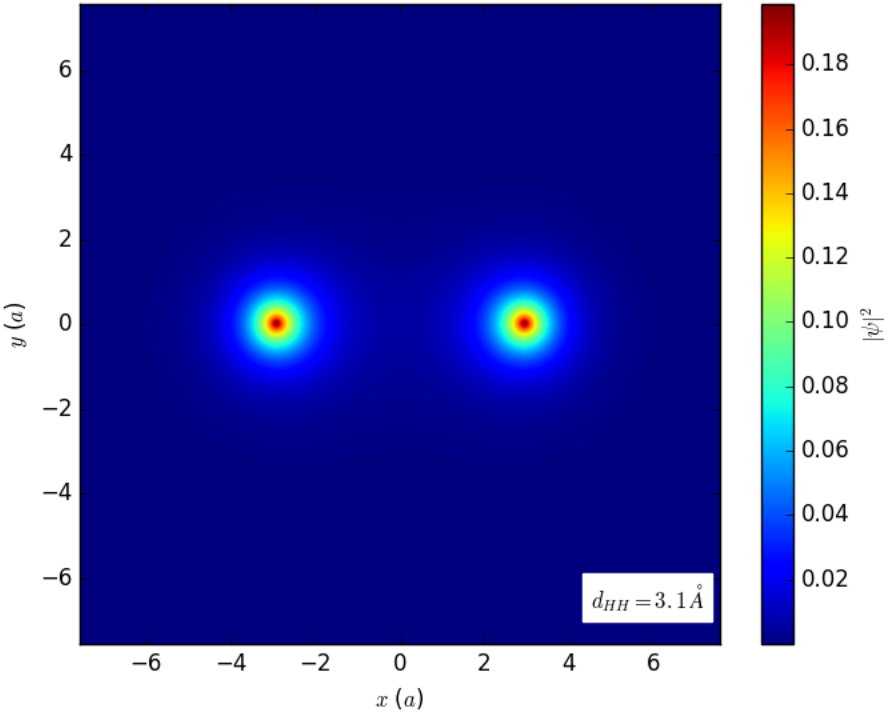
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



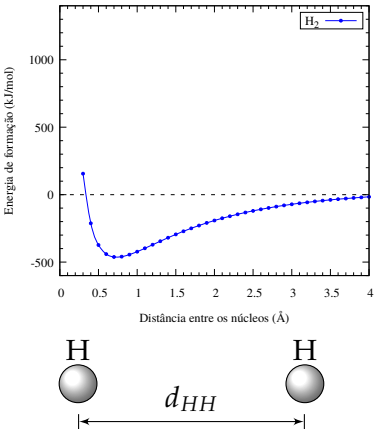


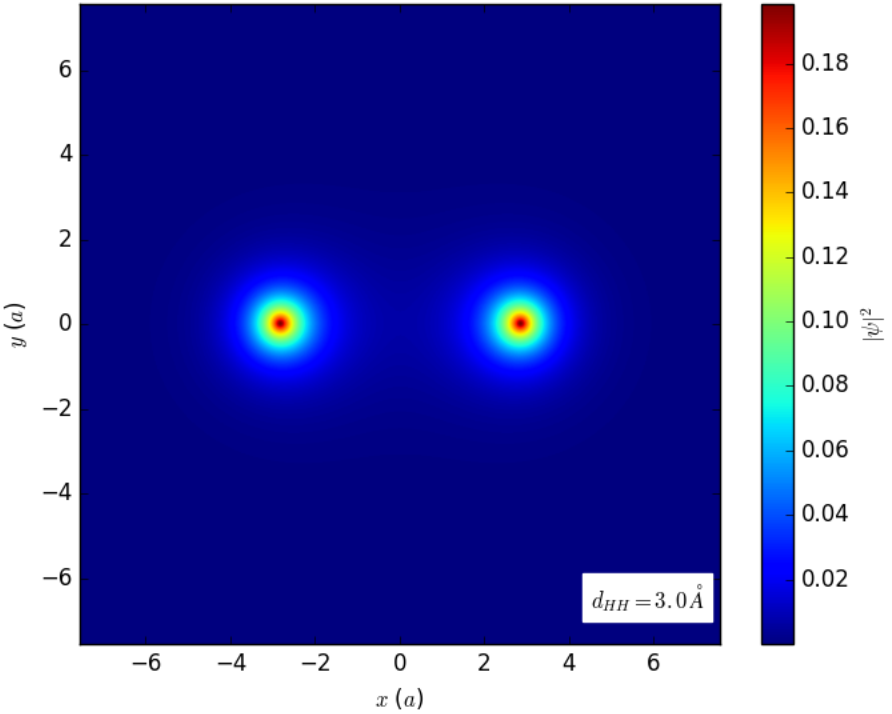
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



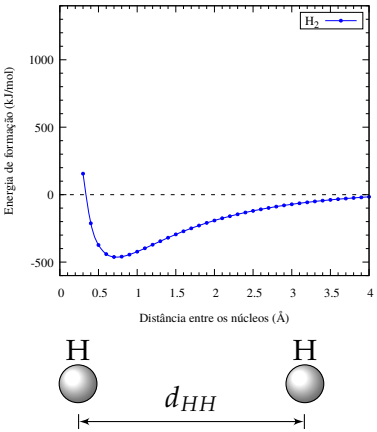


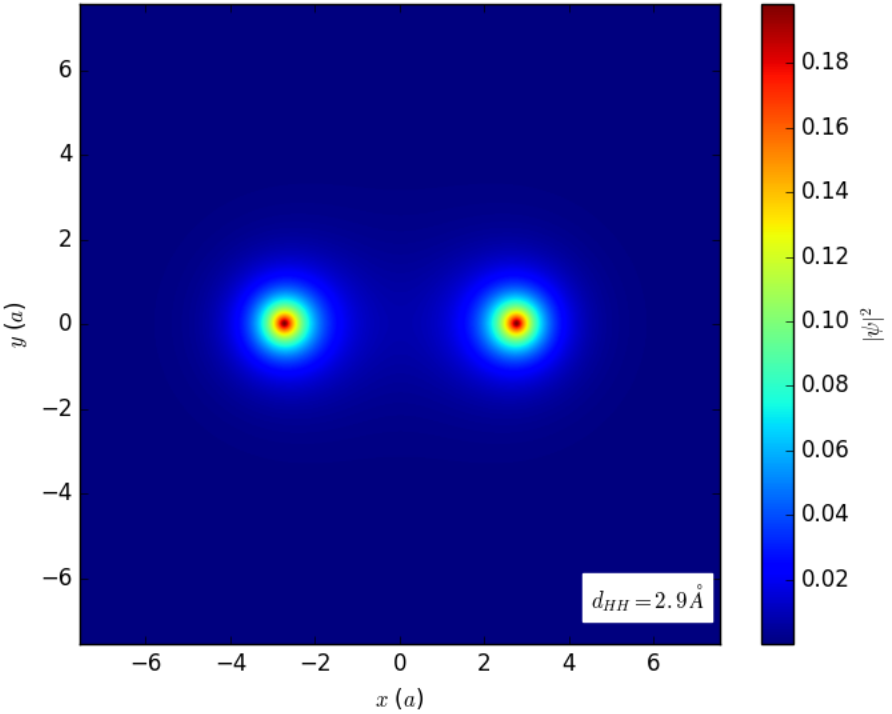
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



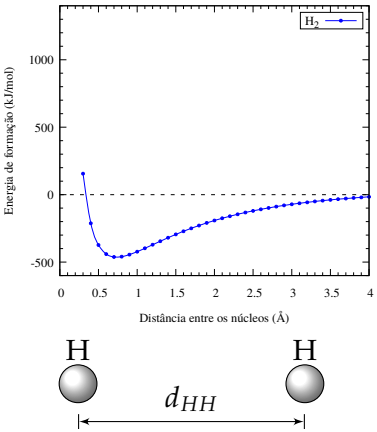


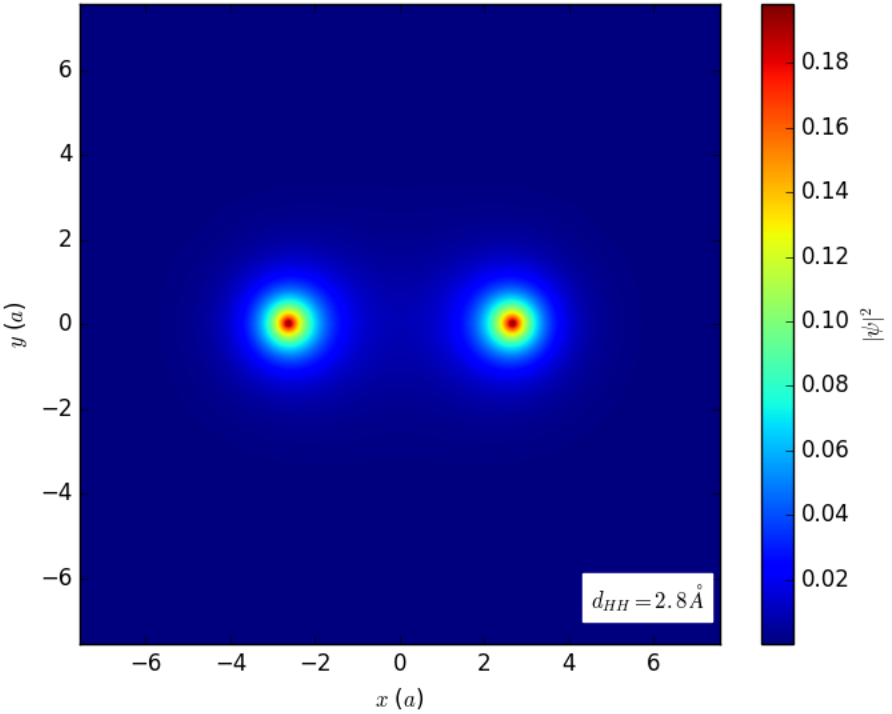
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



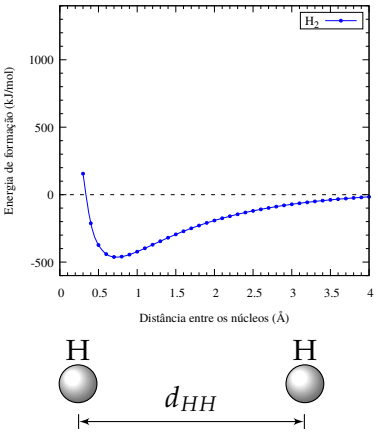


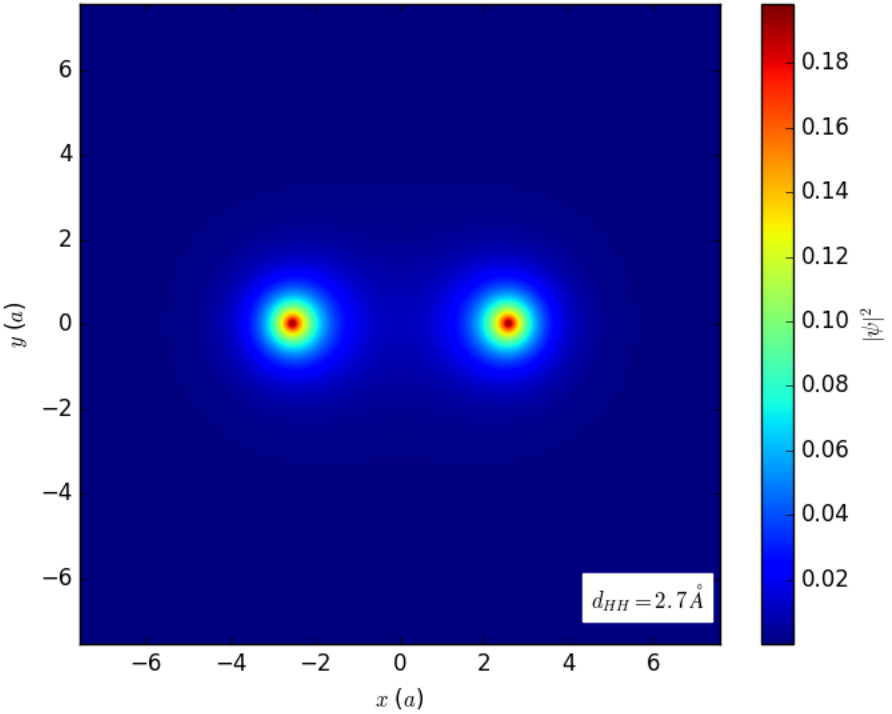
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



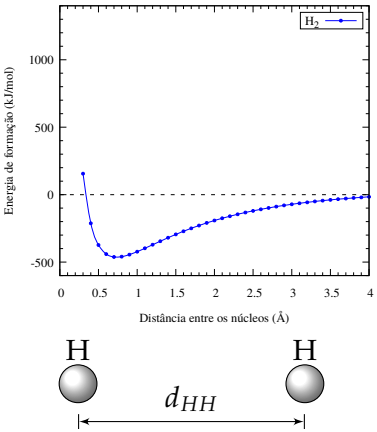


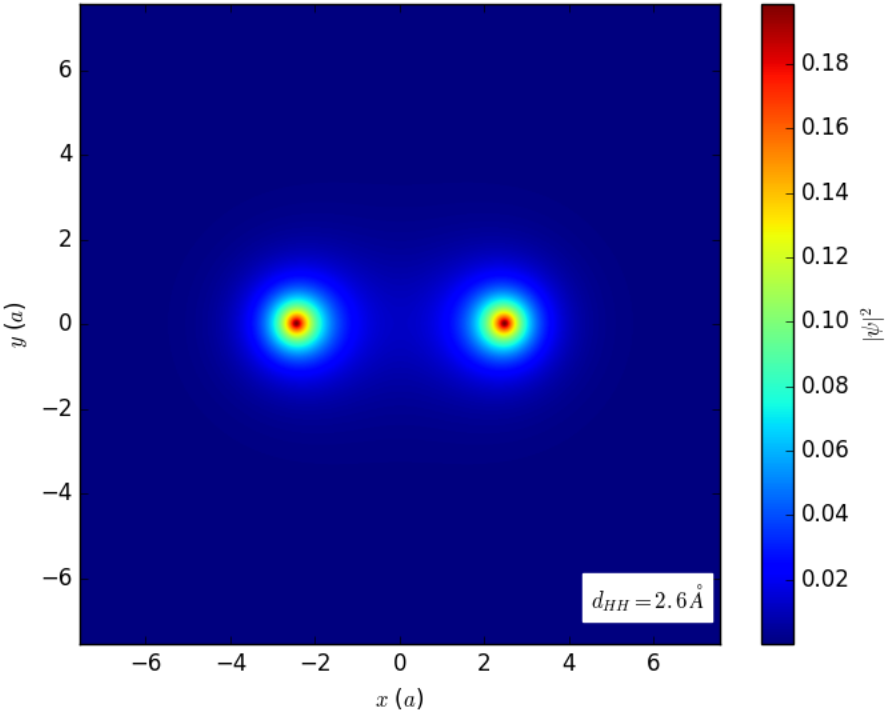
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



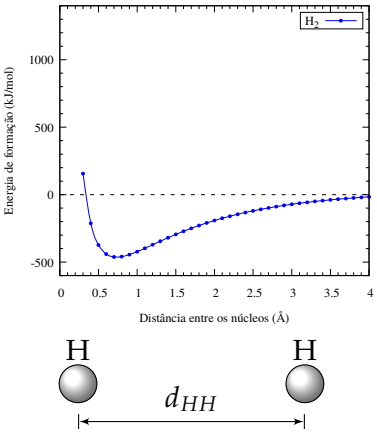


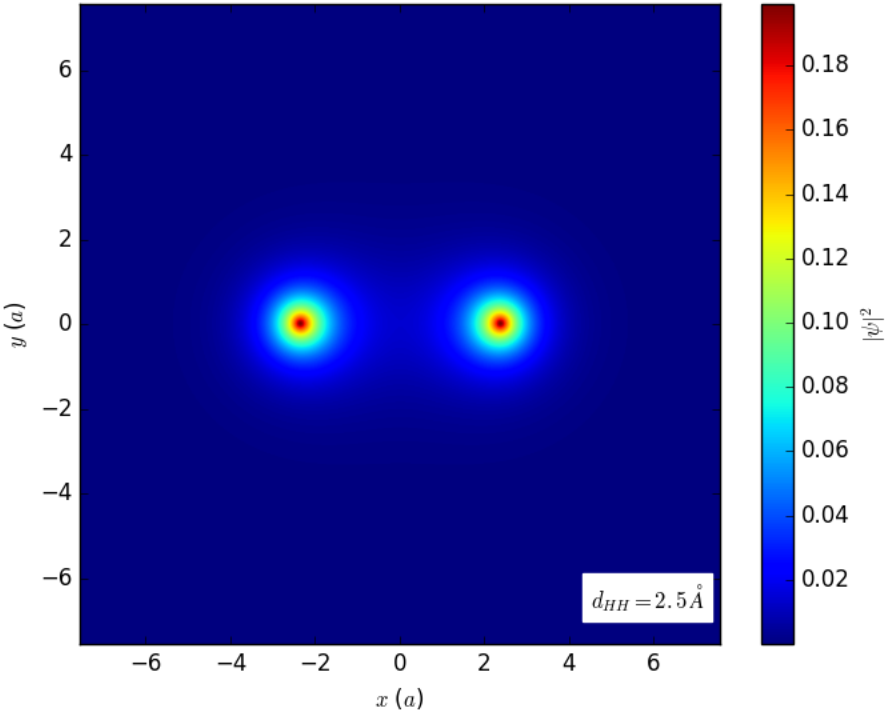
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



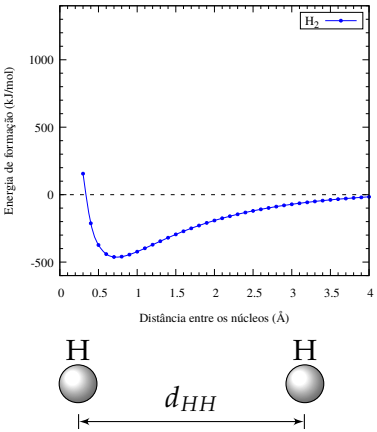


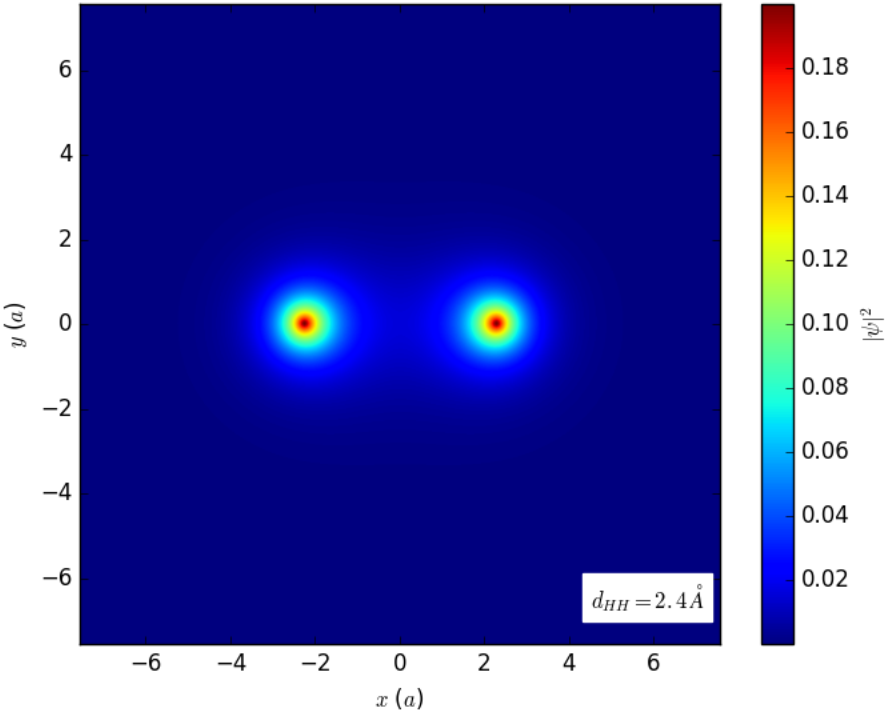
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



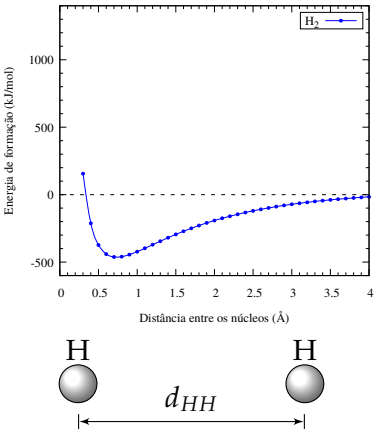


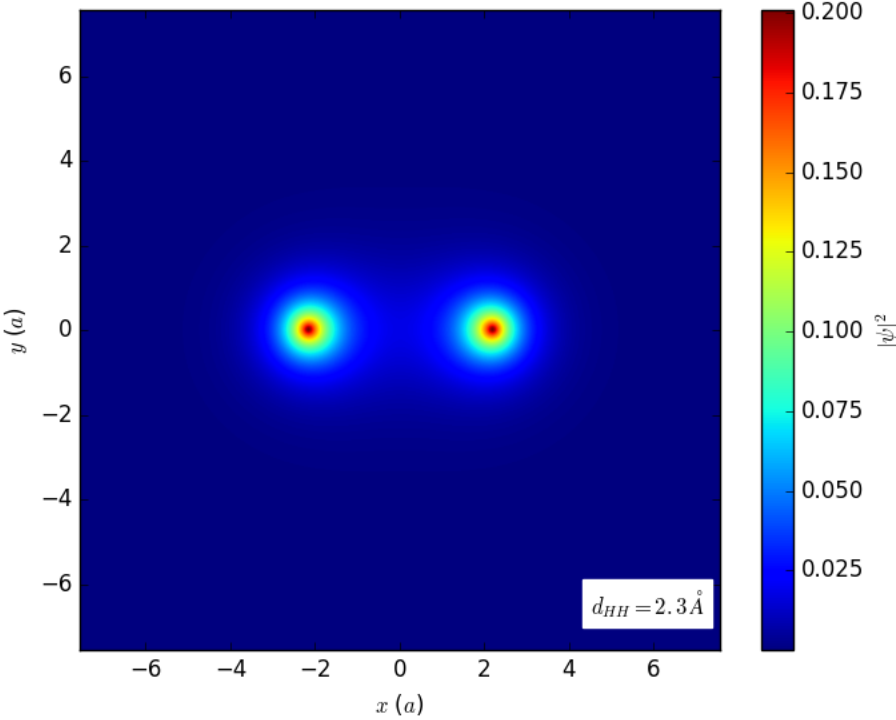
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



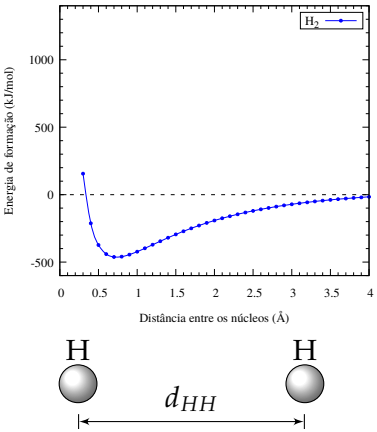


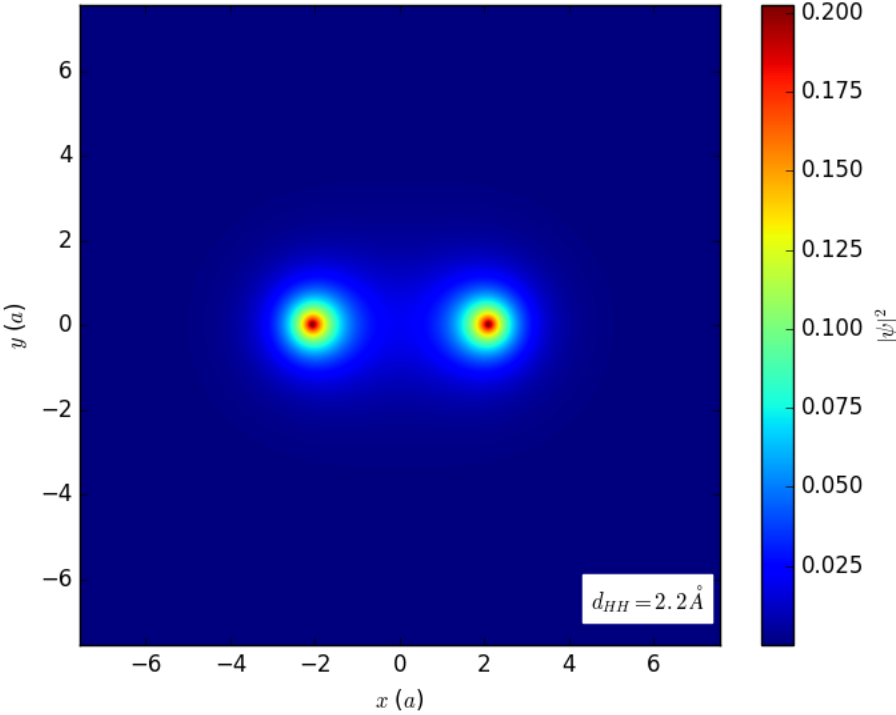
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



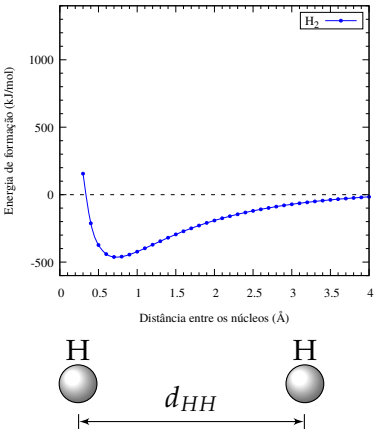


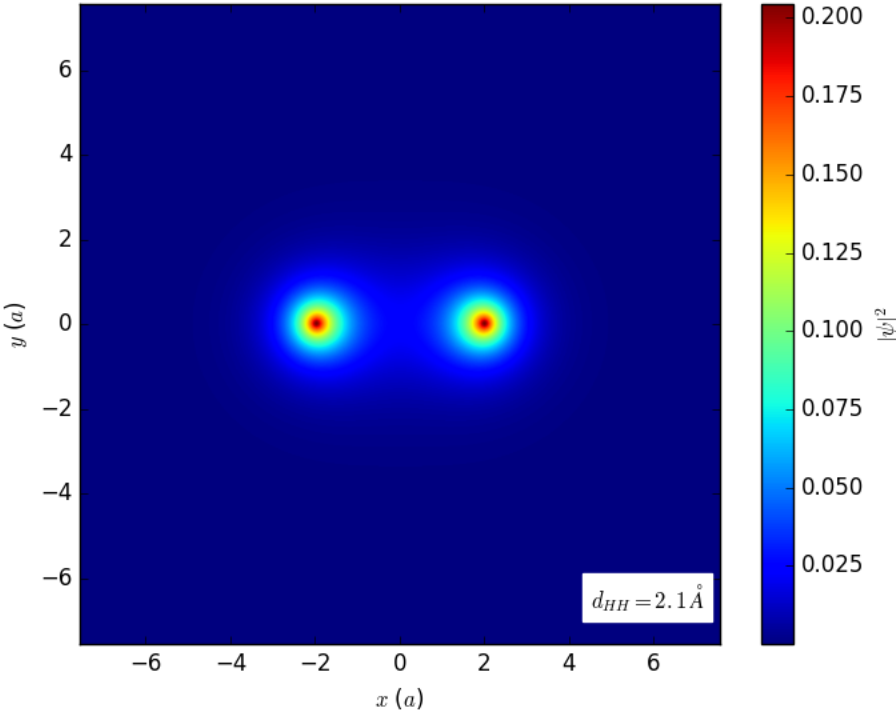
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



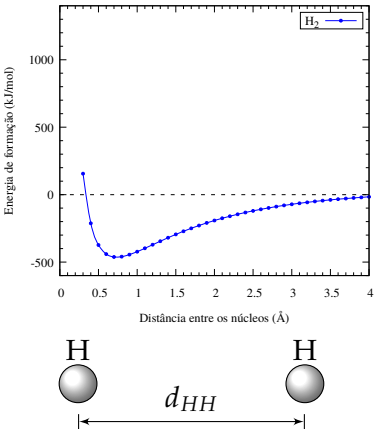


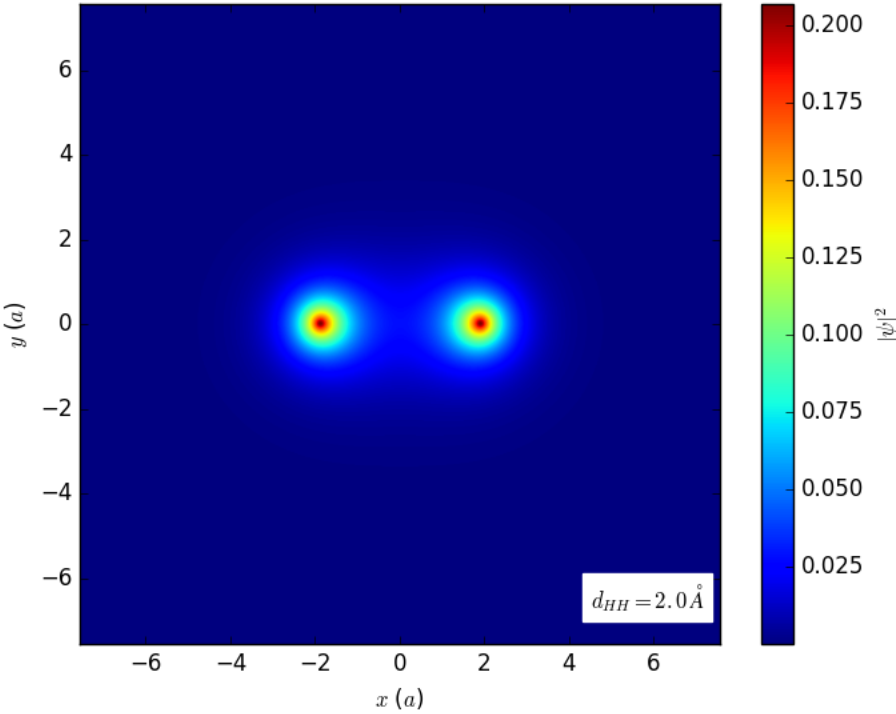
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



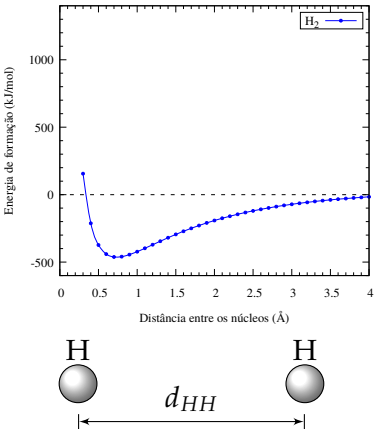


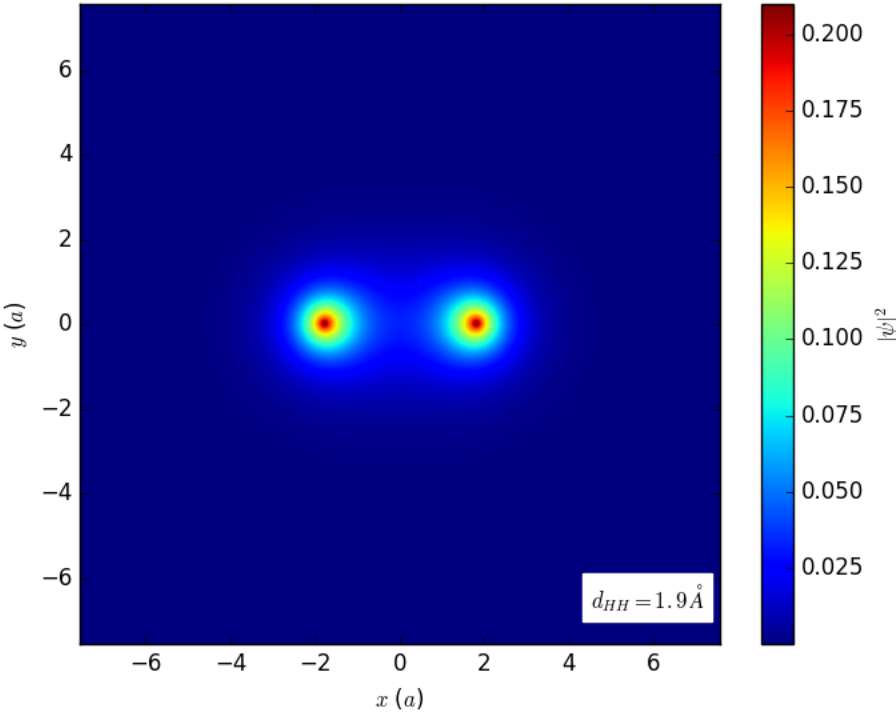
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



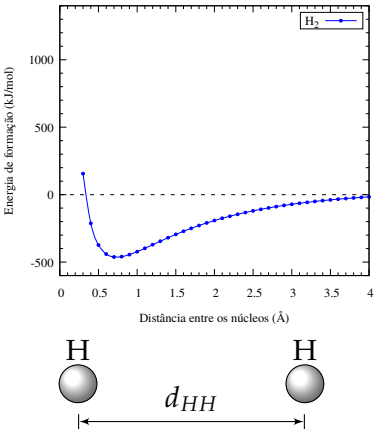


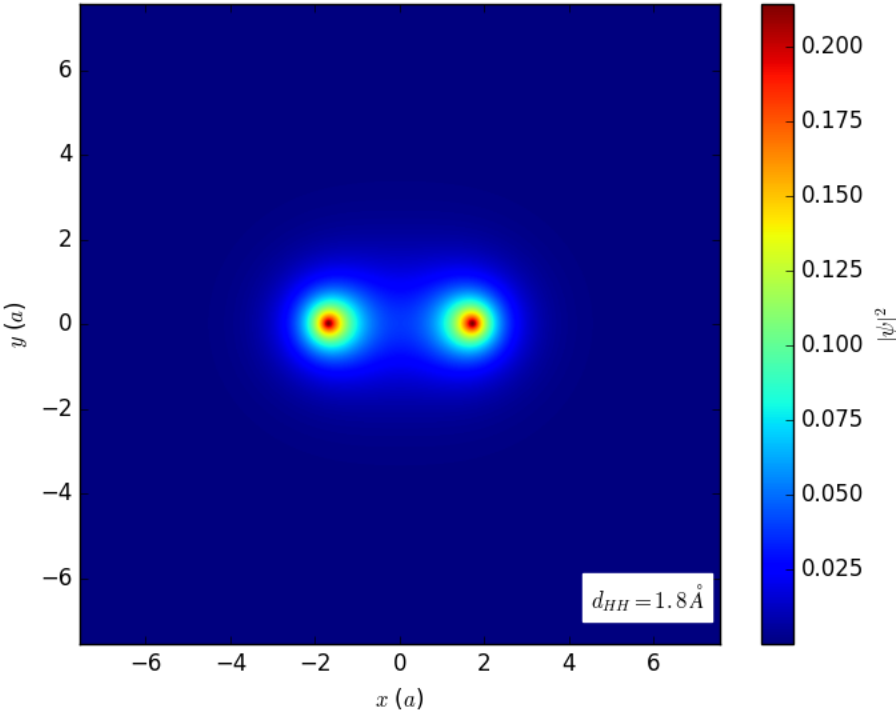
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



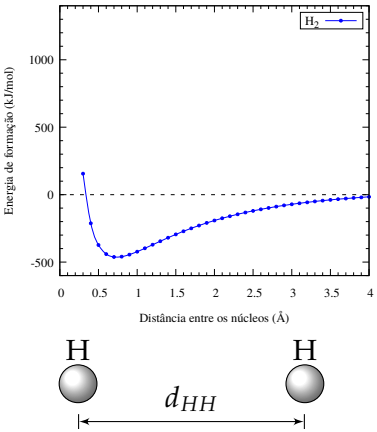


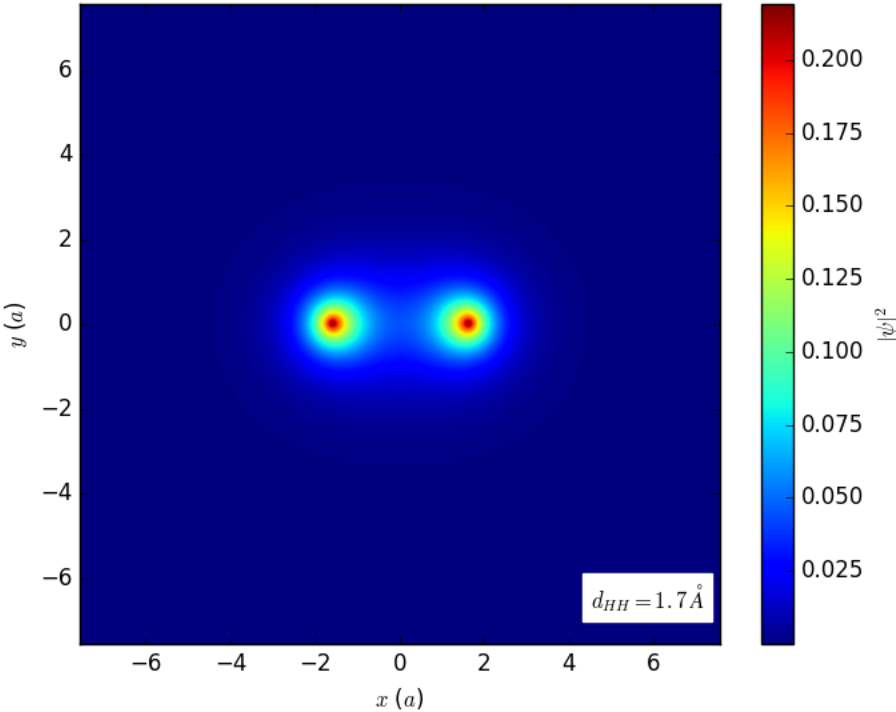
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



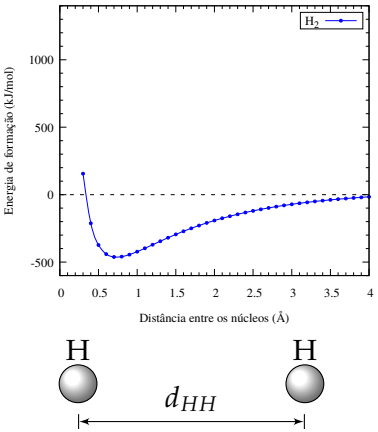


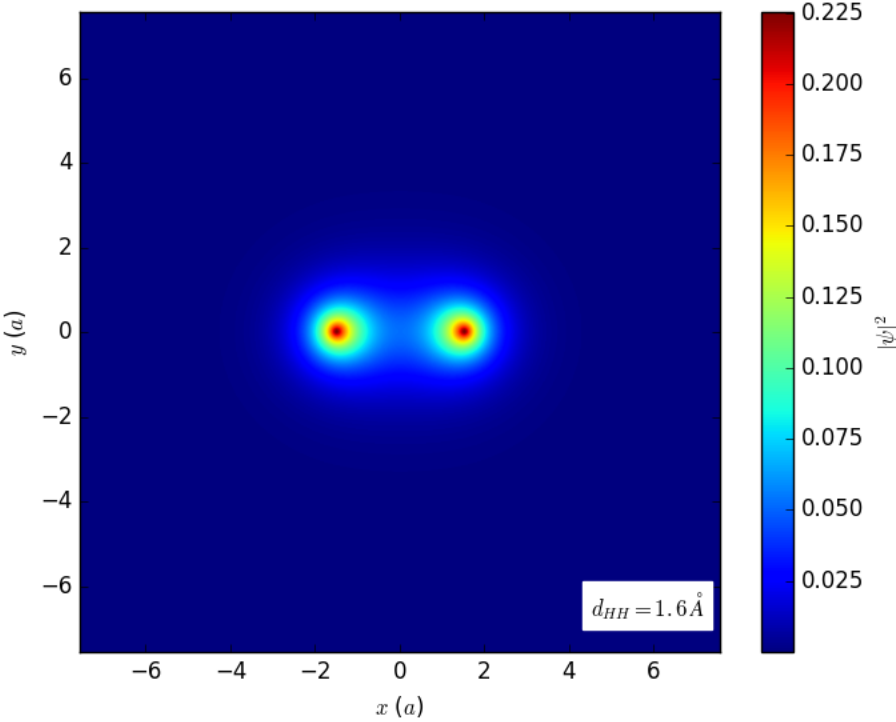
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



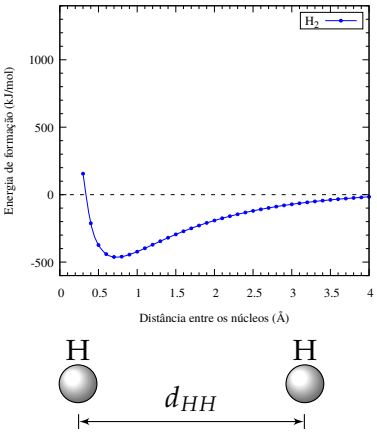


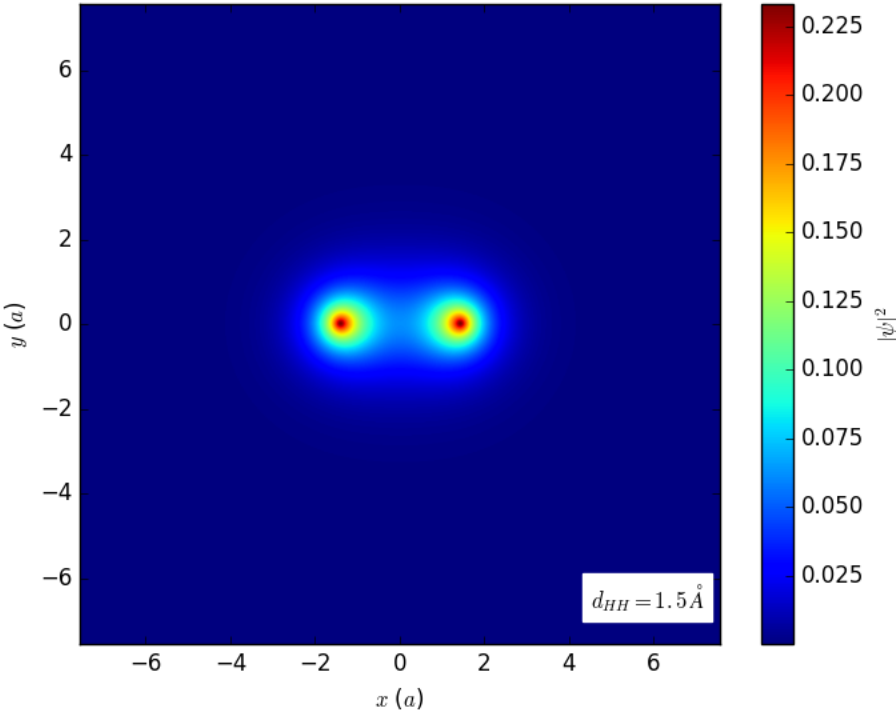
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



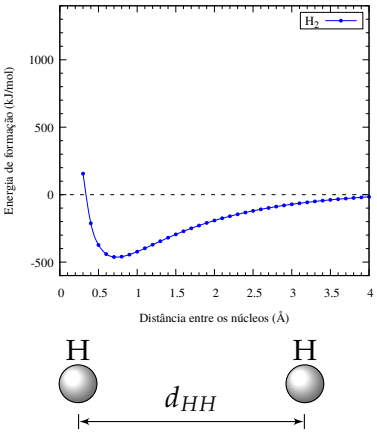


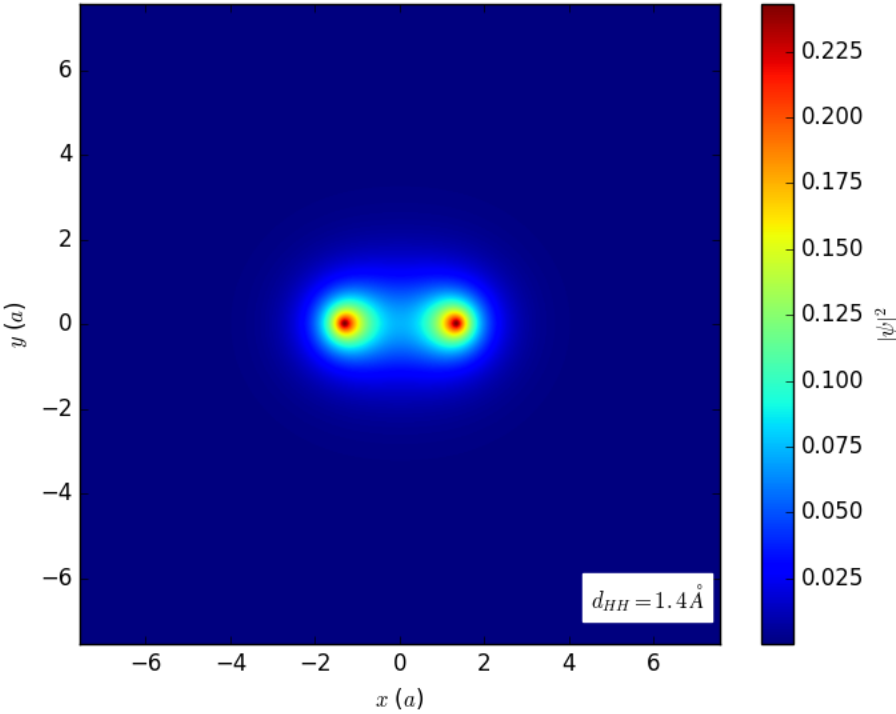
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



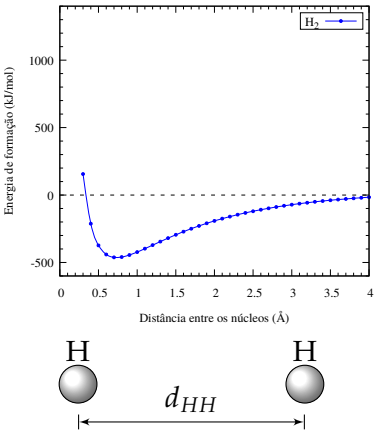


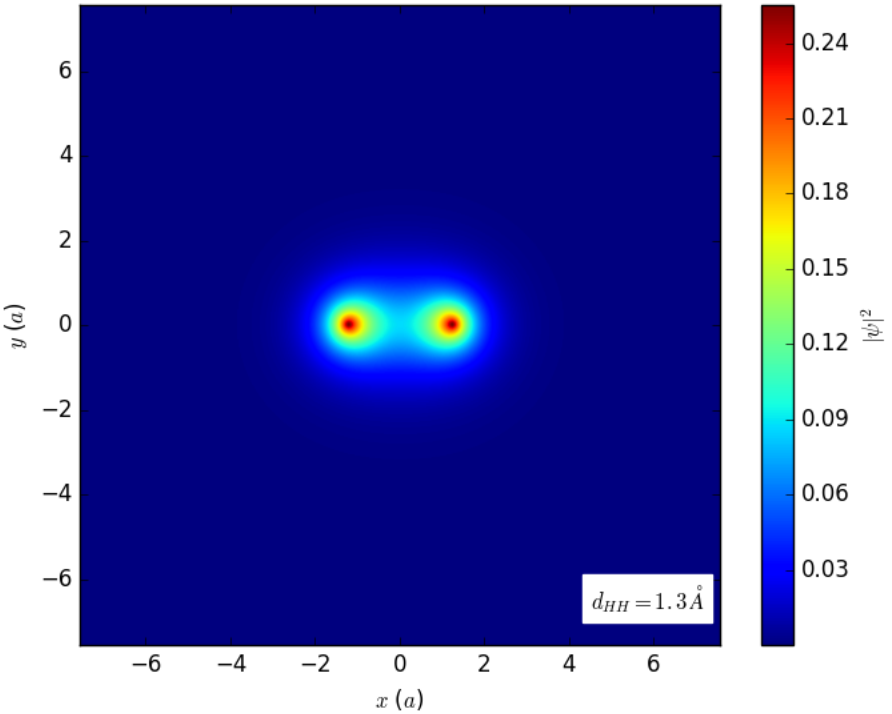
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



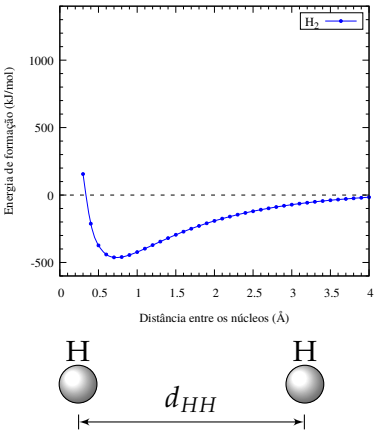


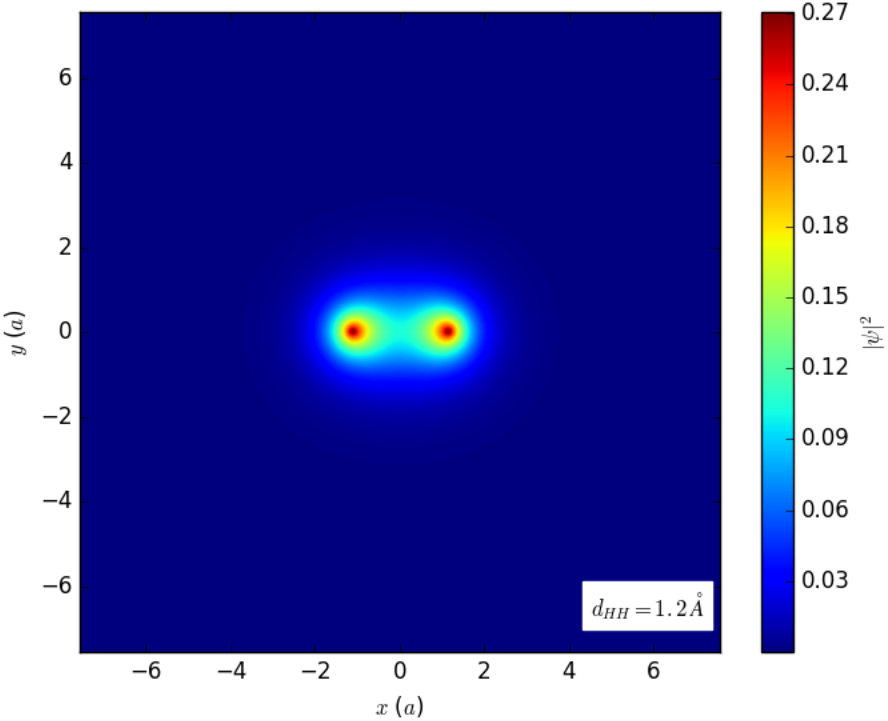
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



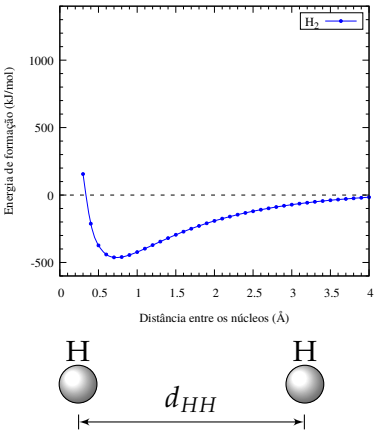


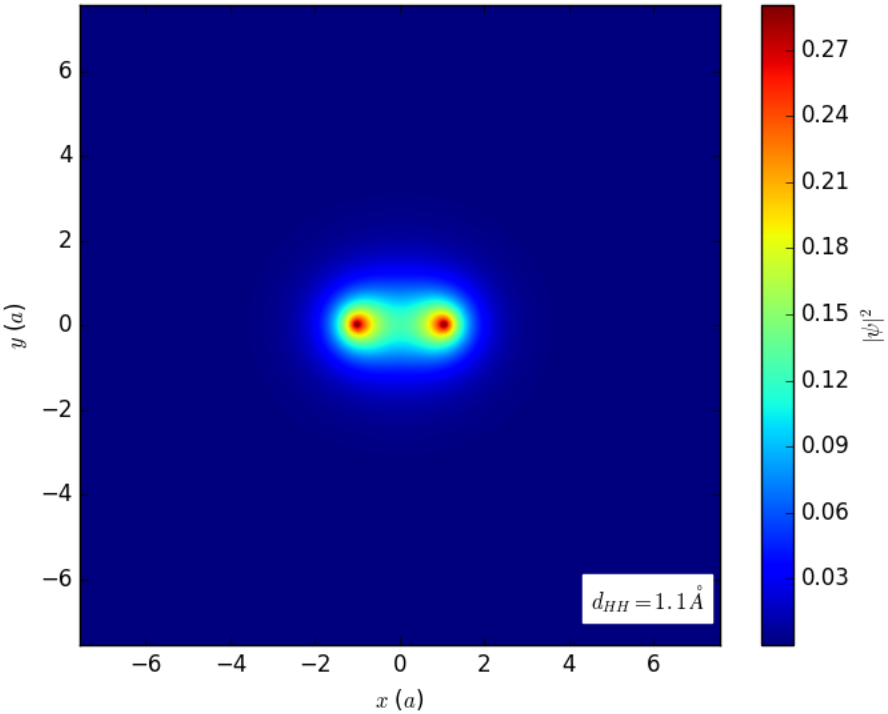
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



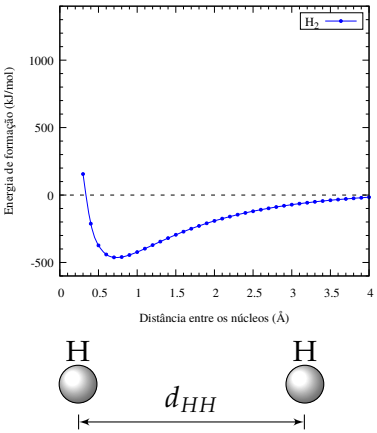


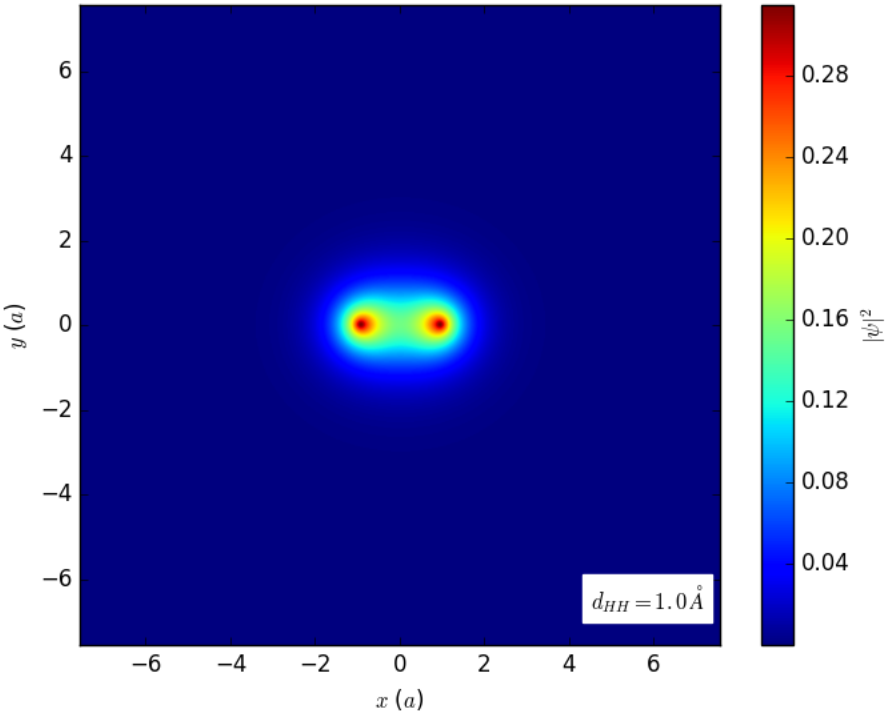
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



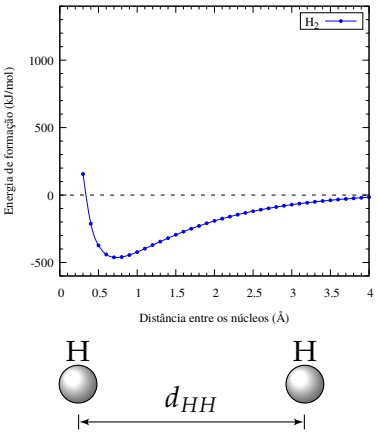


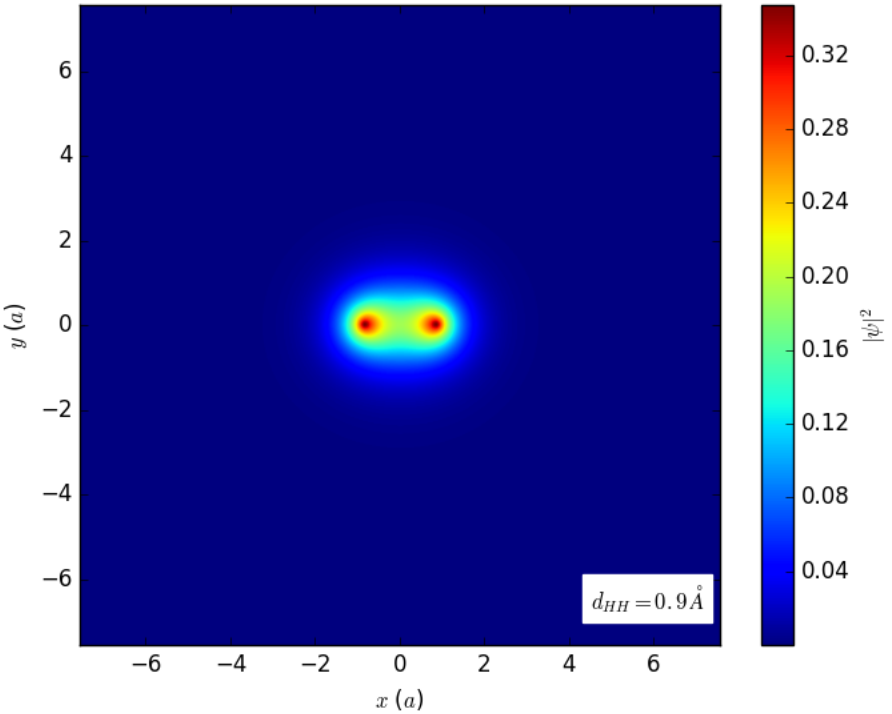
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



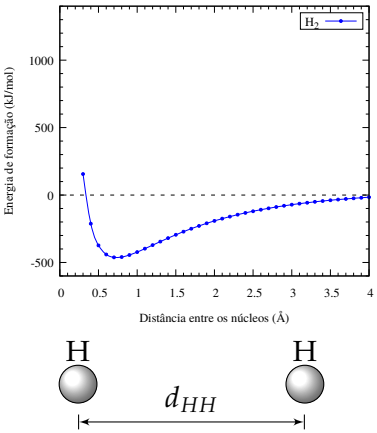


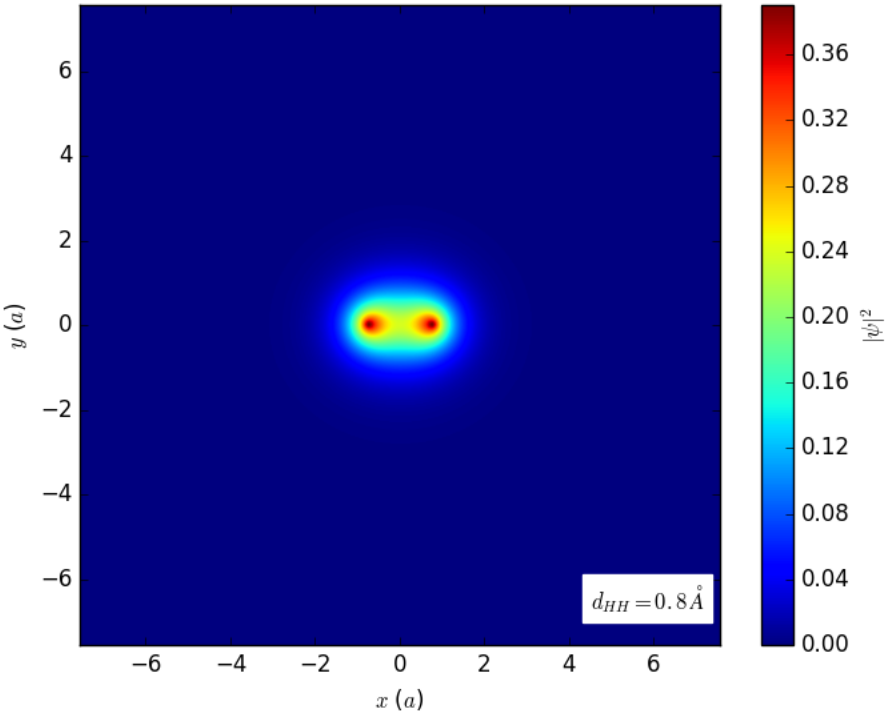
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



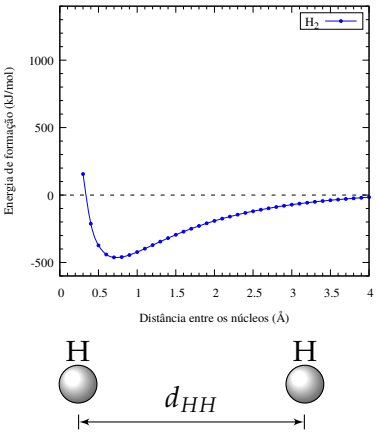


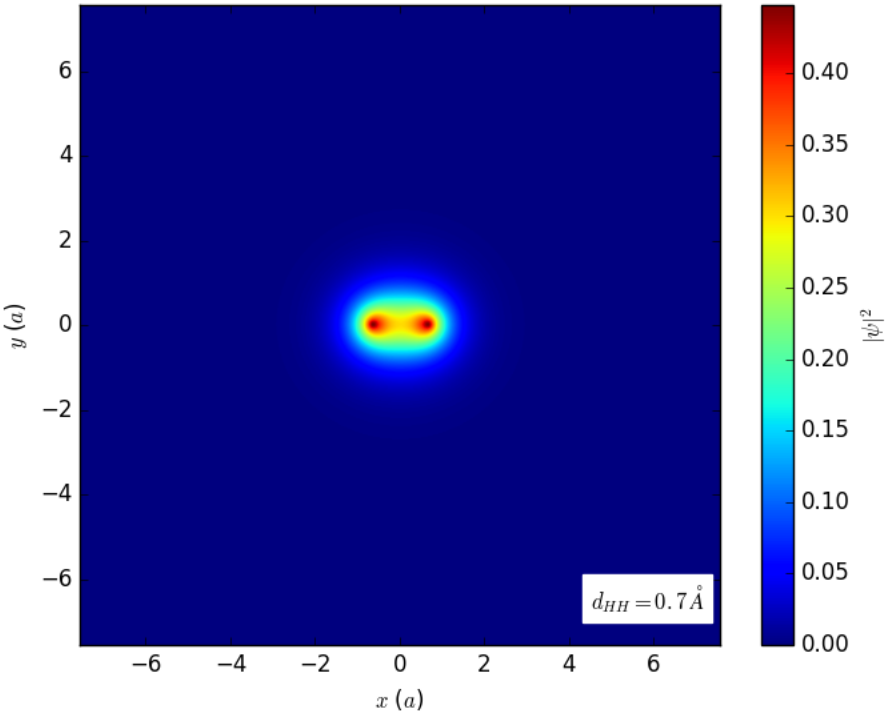
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



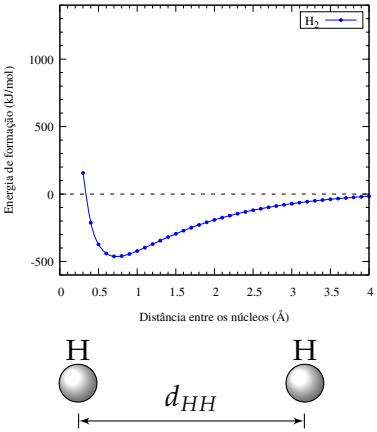


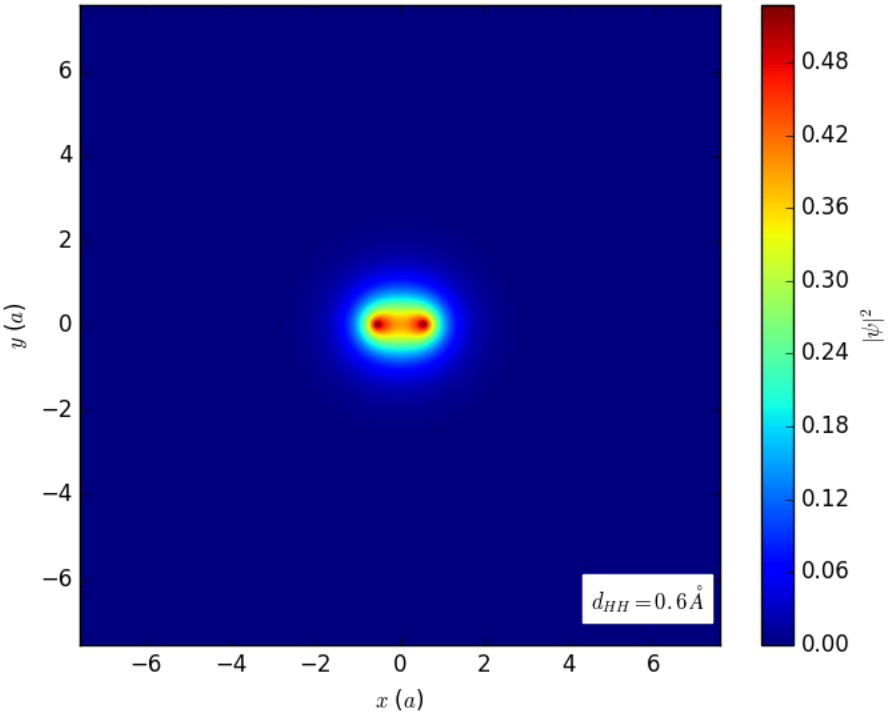
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



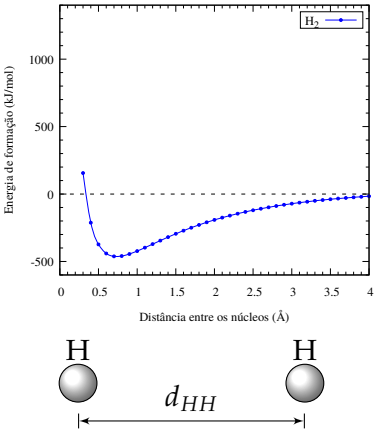


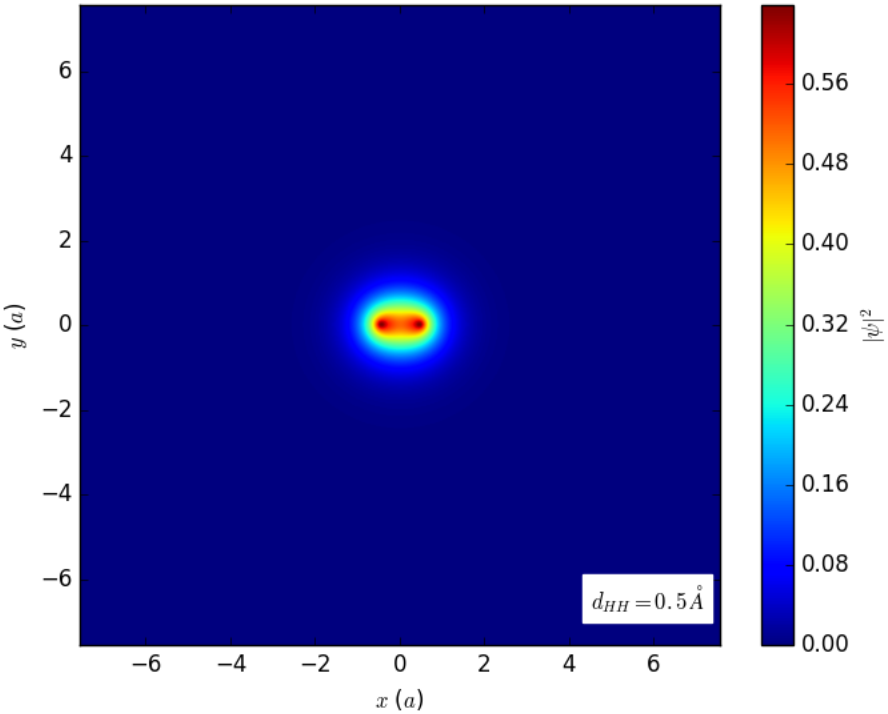
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



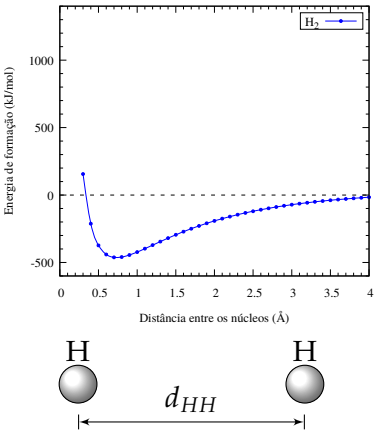


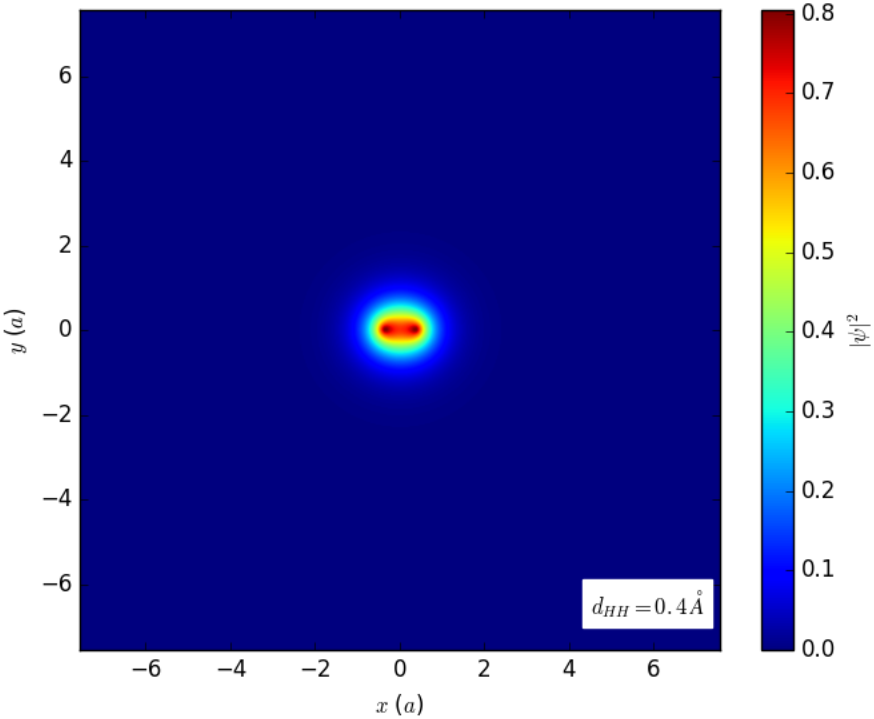
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



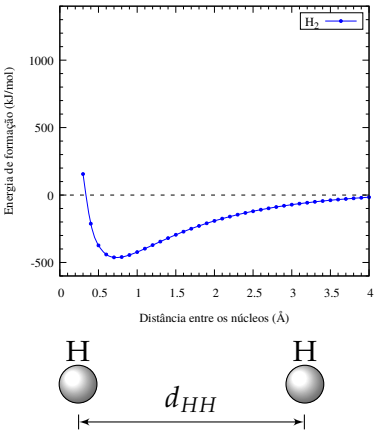


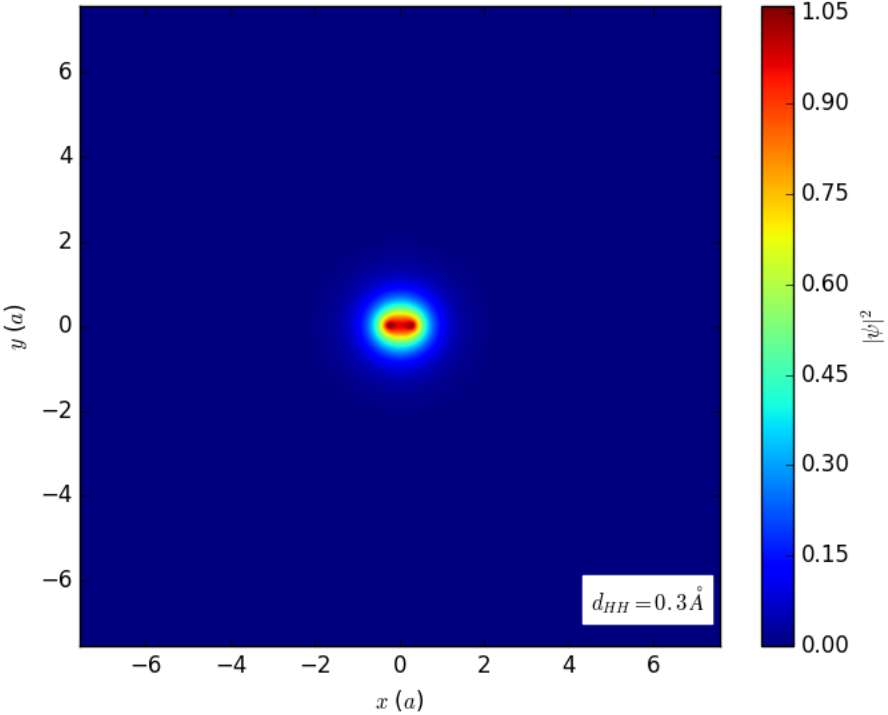
A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica



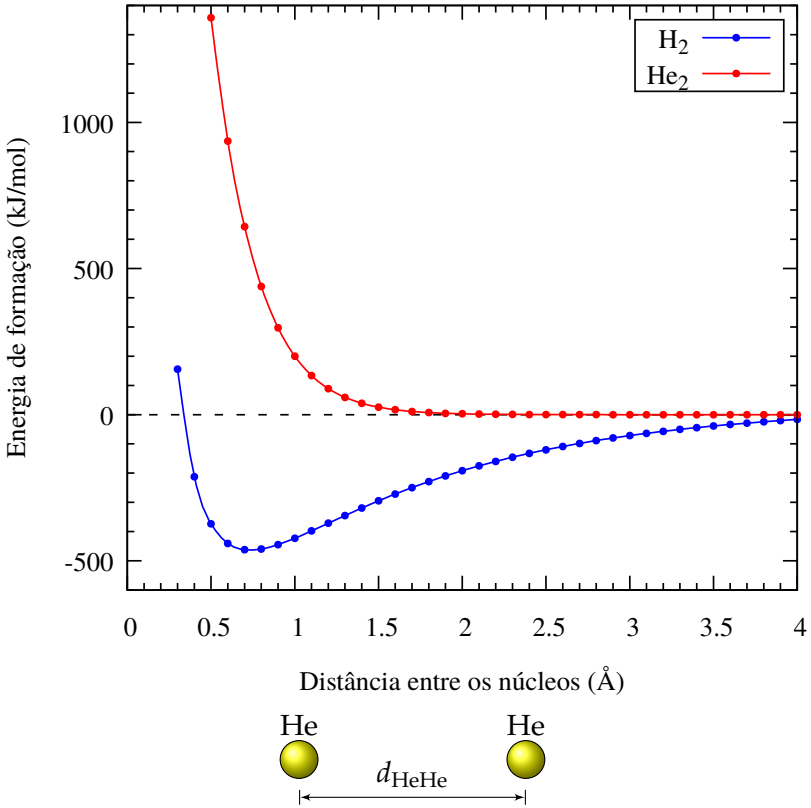


A molécula de hidrogênio, H_2 — Densidade eletrônica

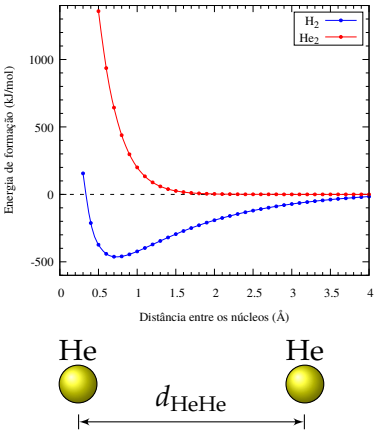


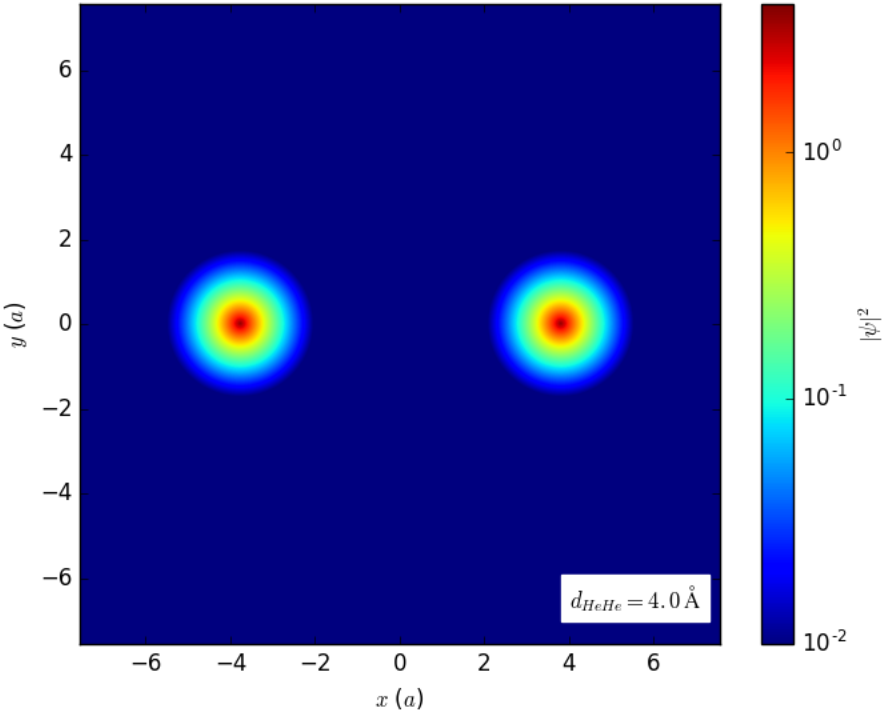


A “molécula de hélio,” He_2 — Formação da molécula

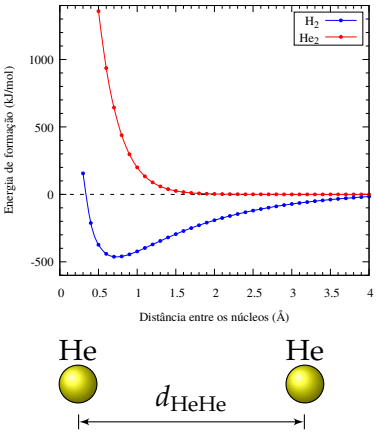


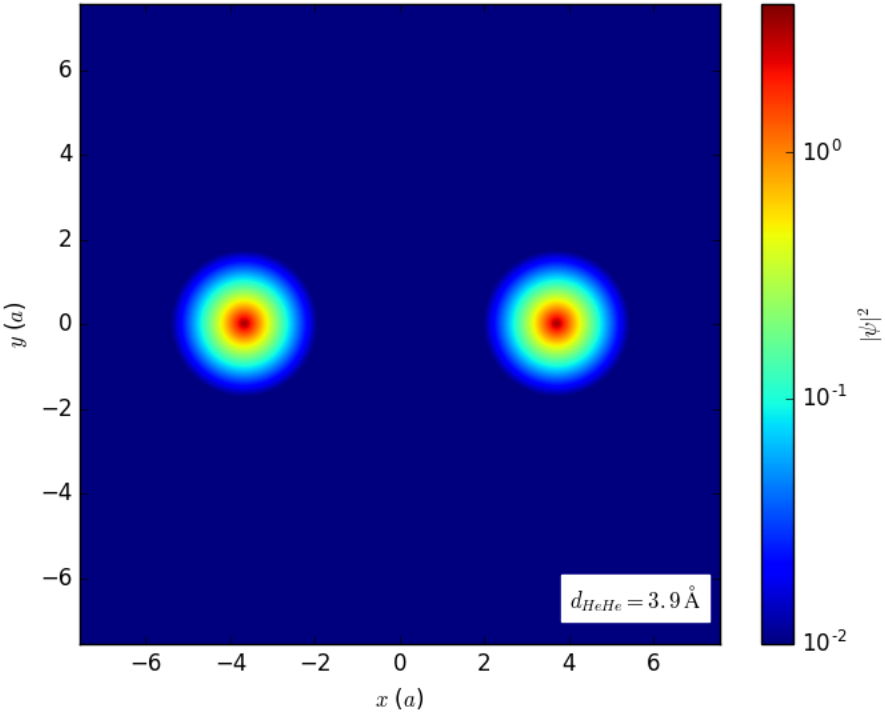
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



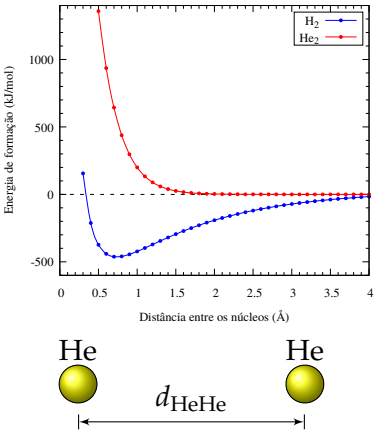


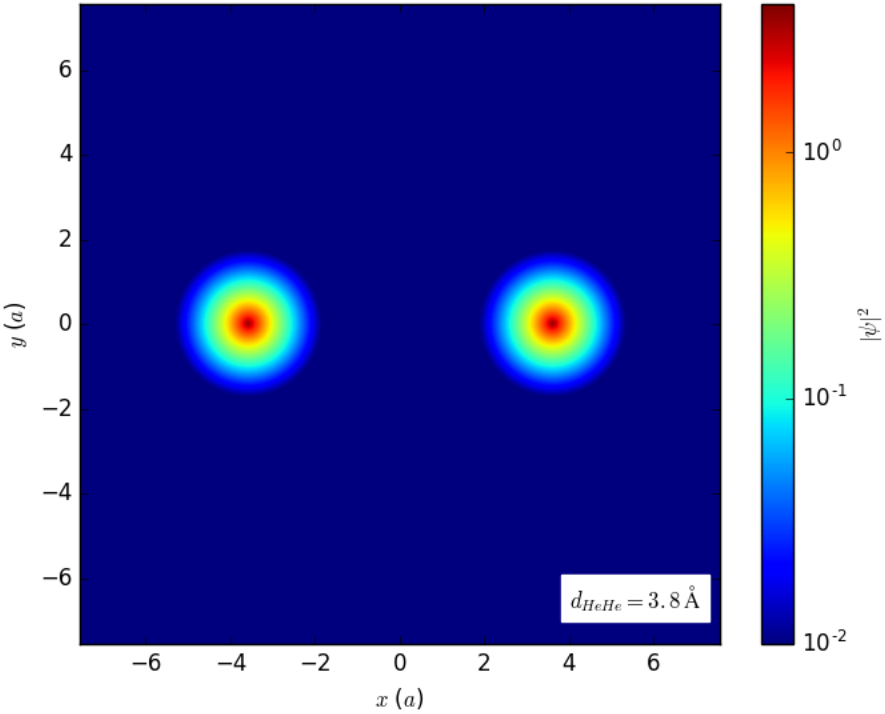
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



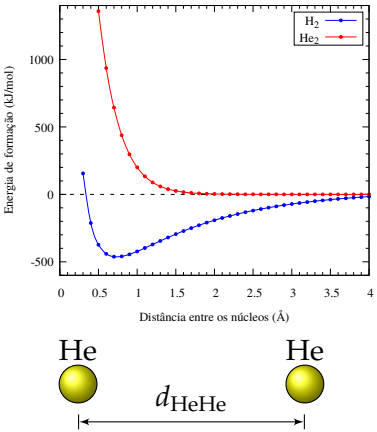


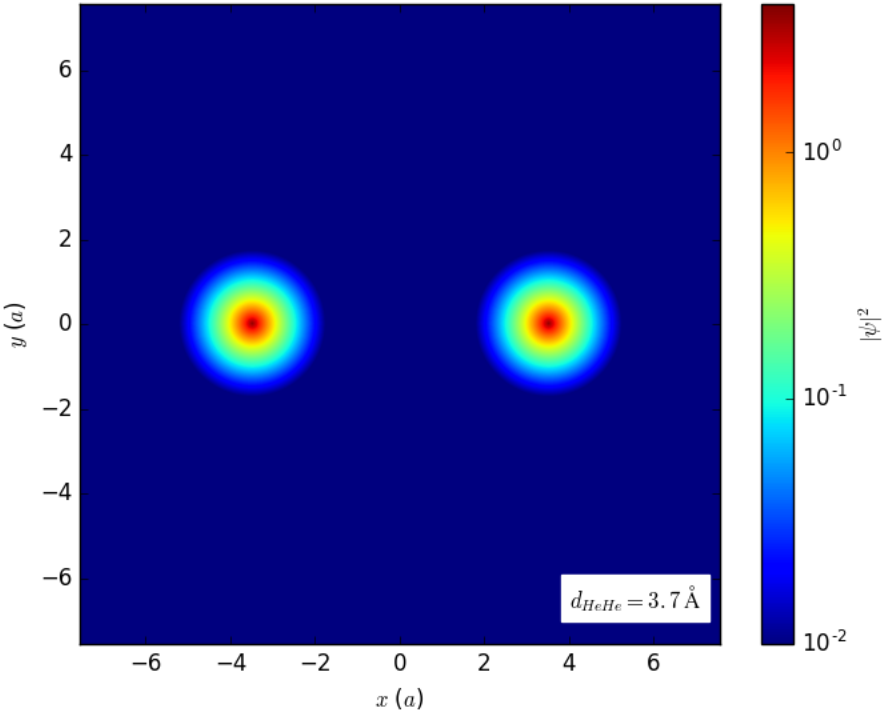
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



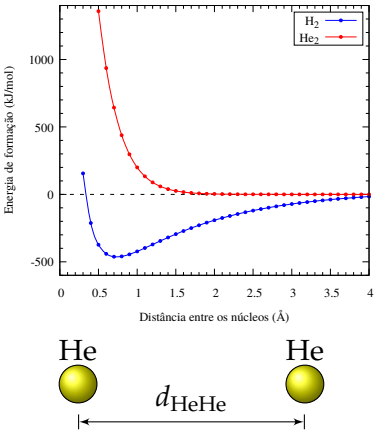


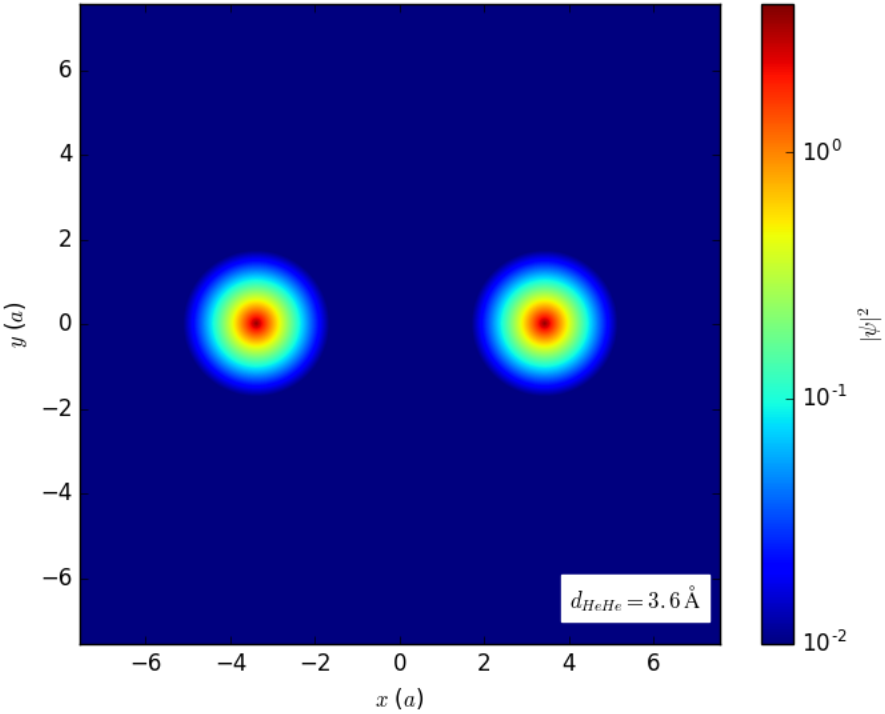
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



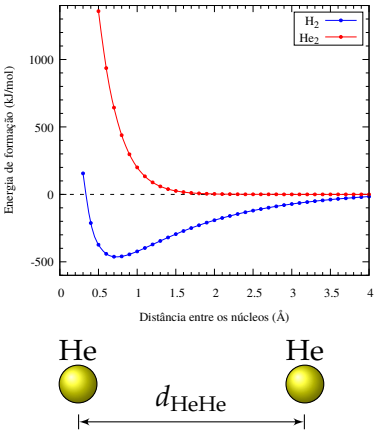


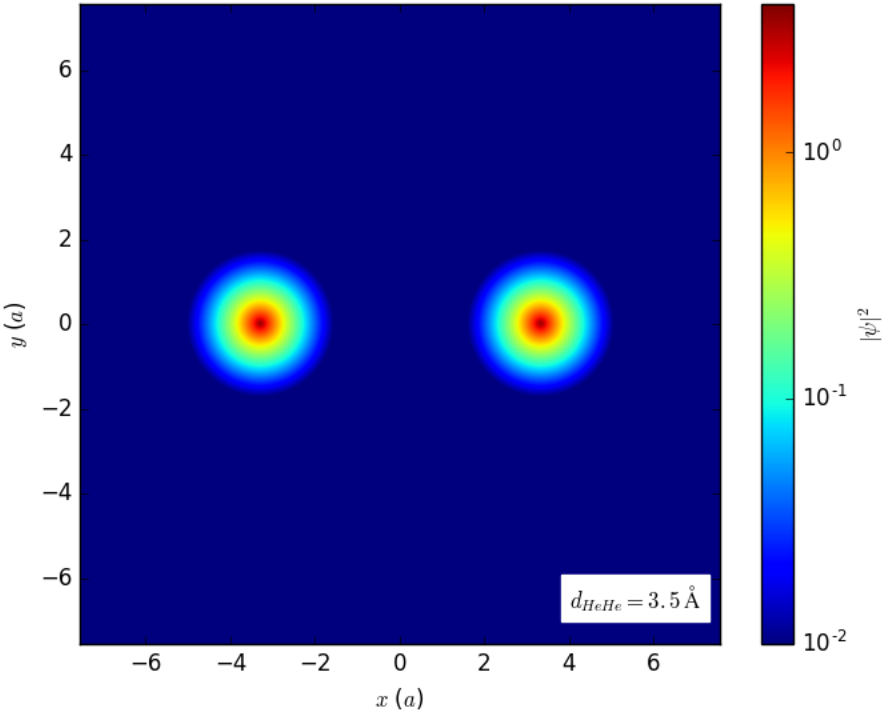
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



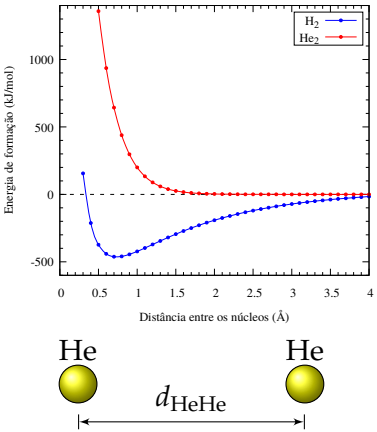


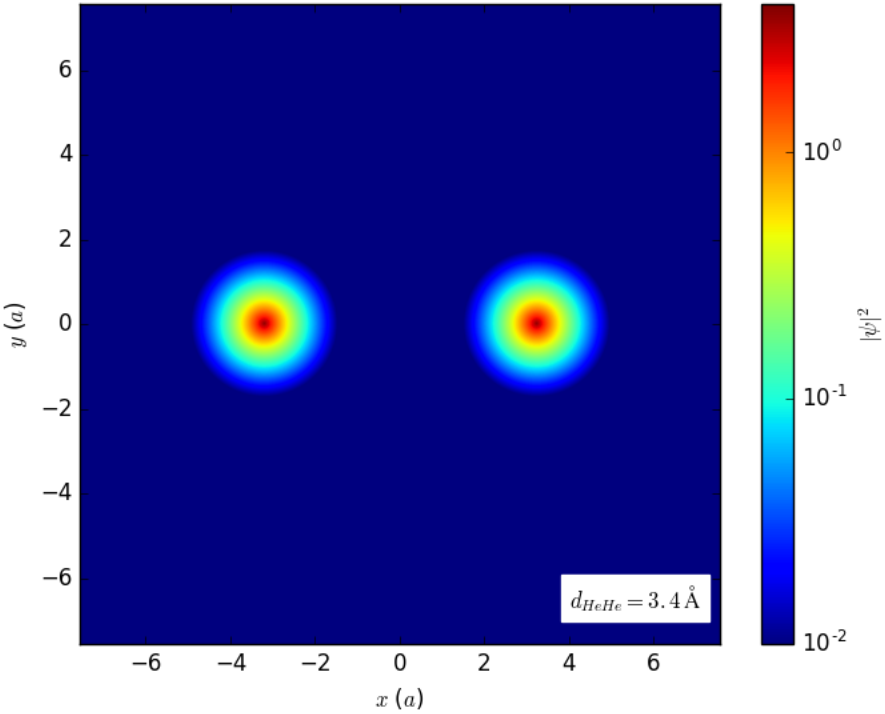
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



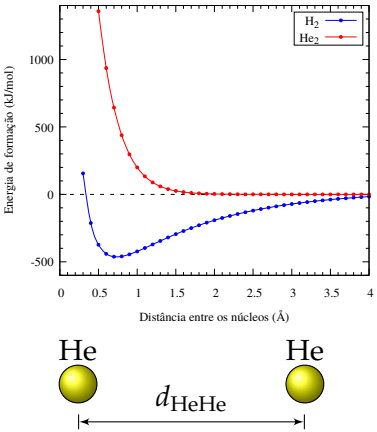


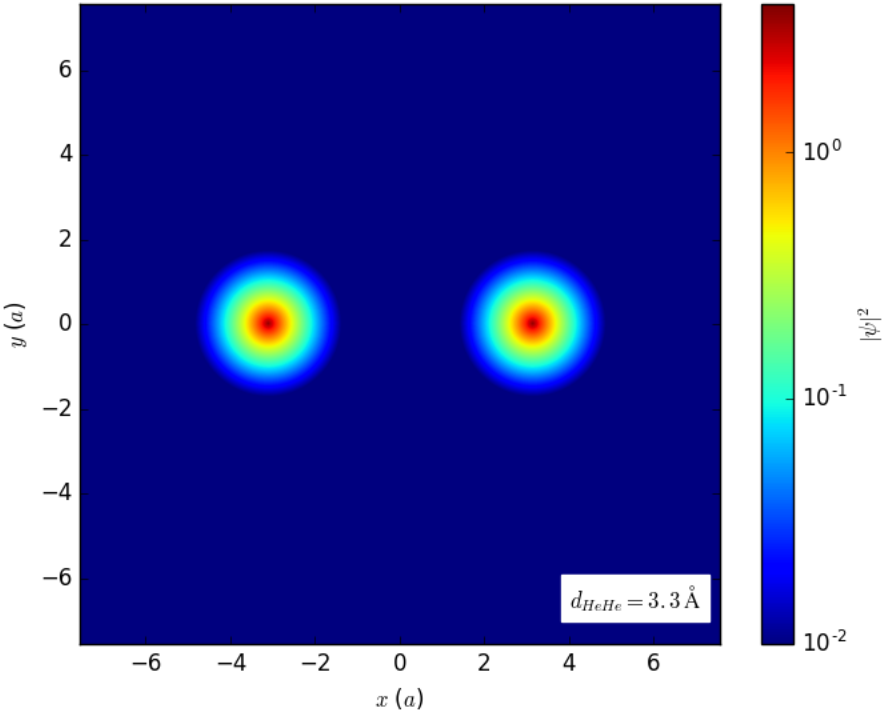
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



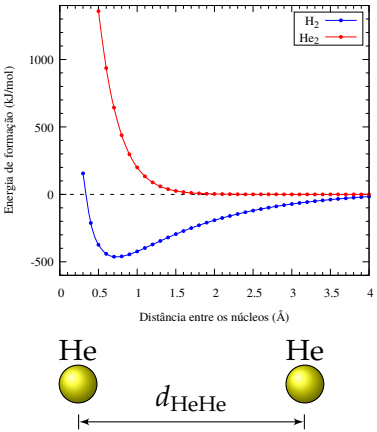


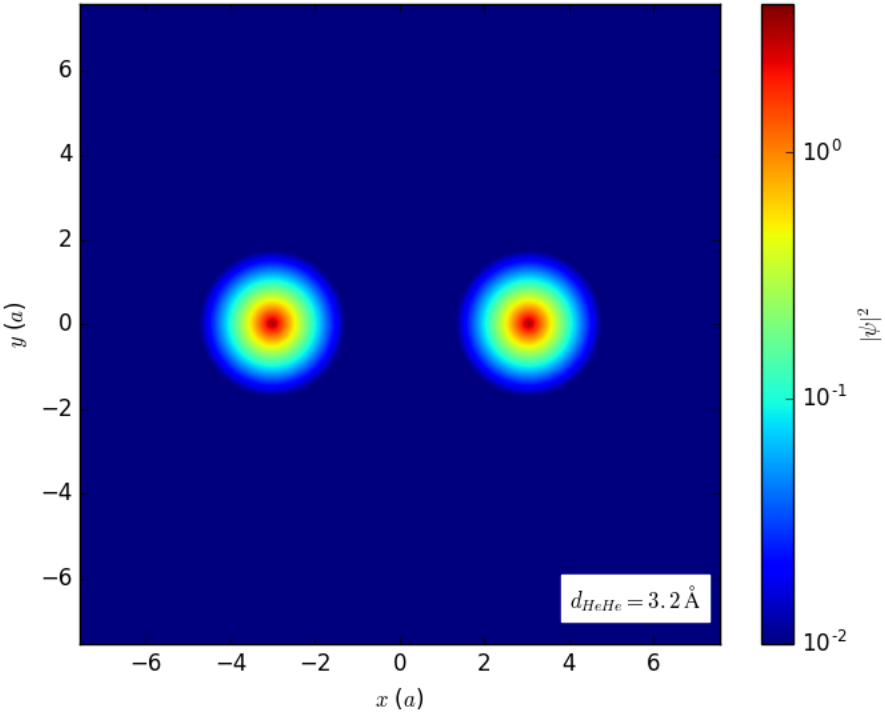
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



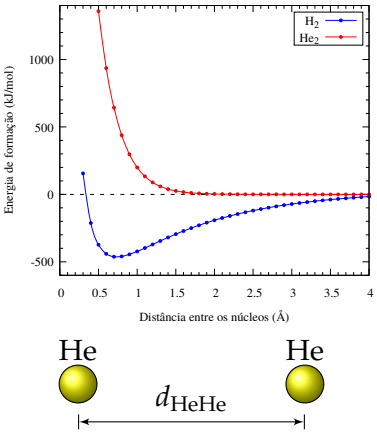


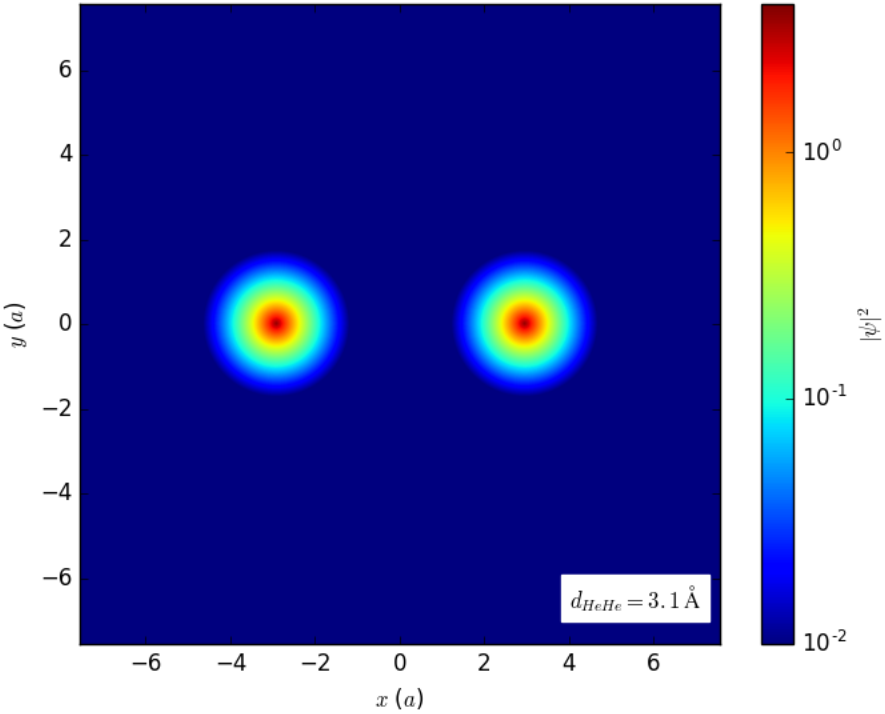
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



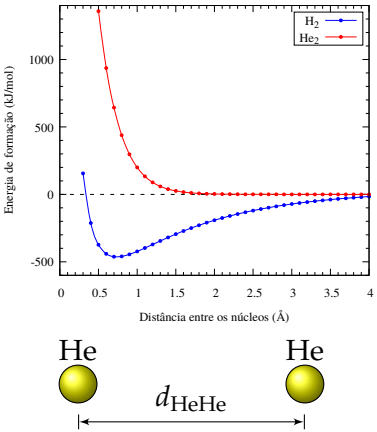


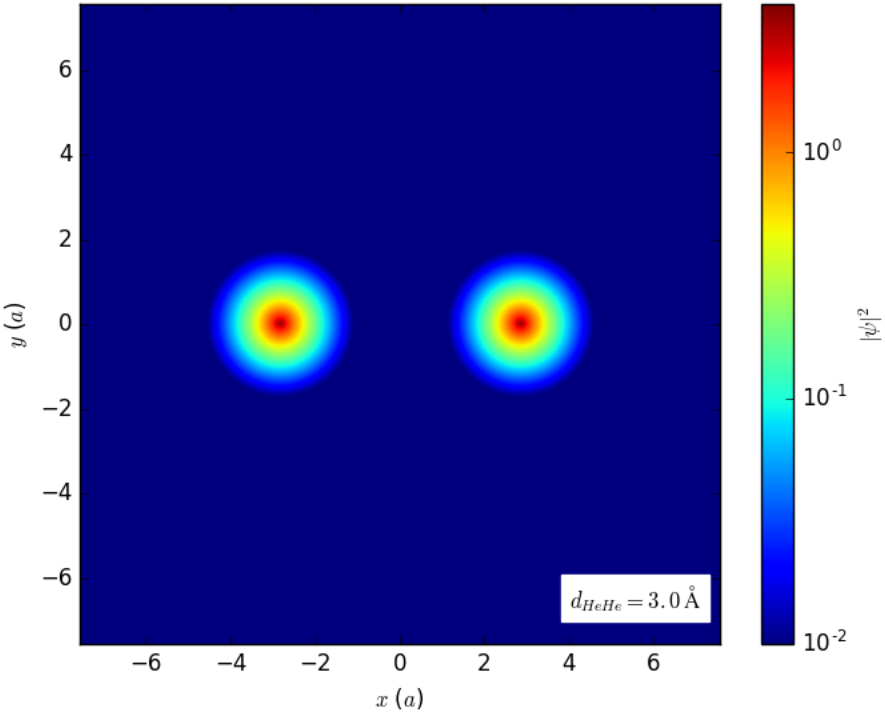
A “molécula de hélio,” He_2 — Densidade eletrônica



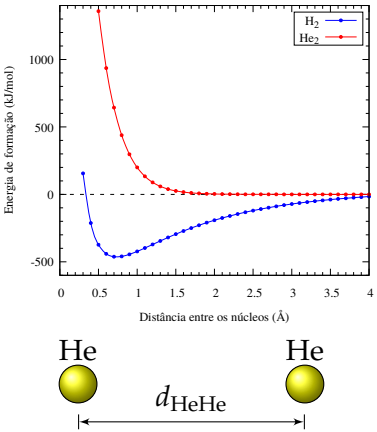


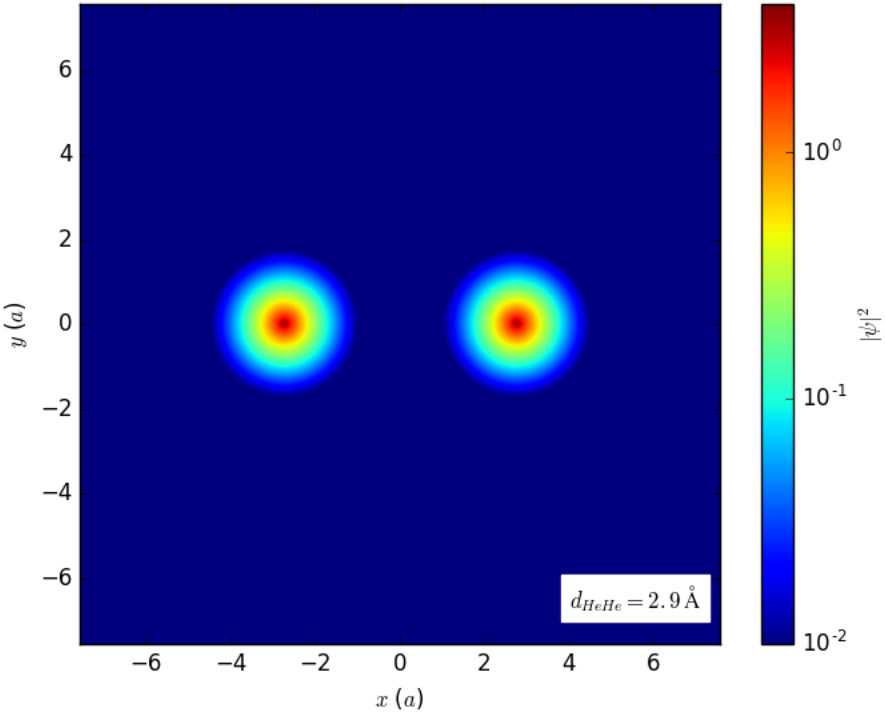
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



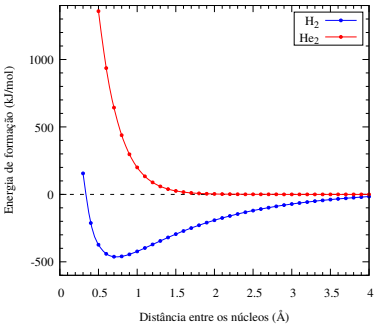


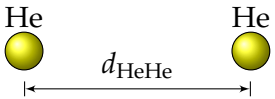
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica

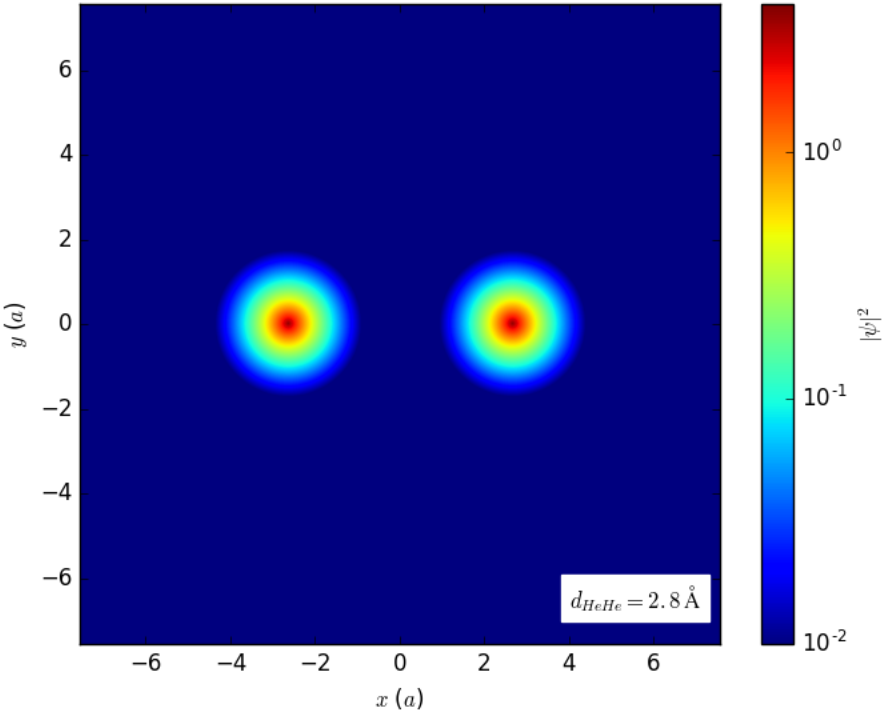




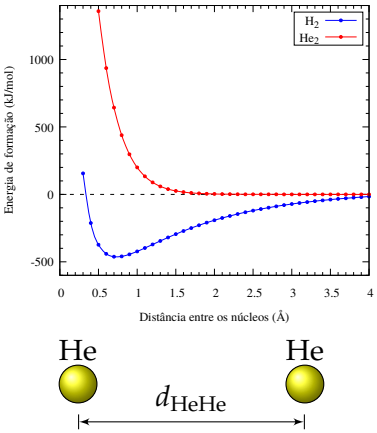
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica

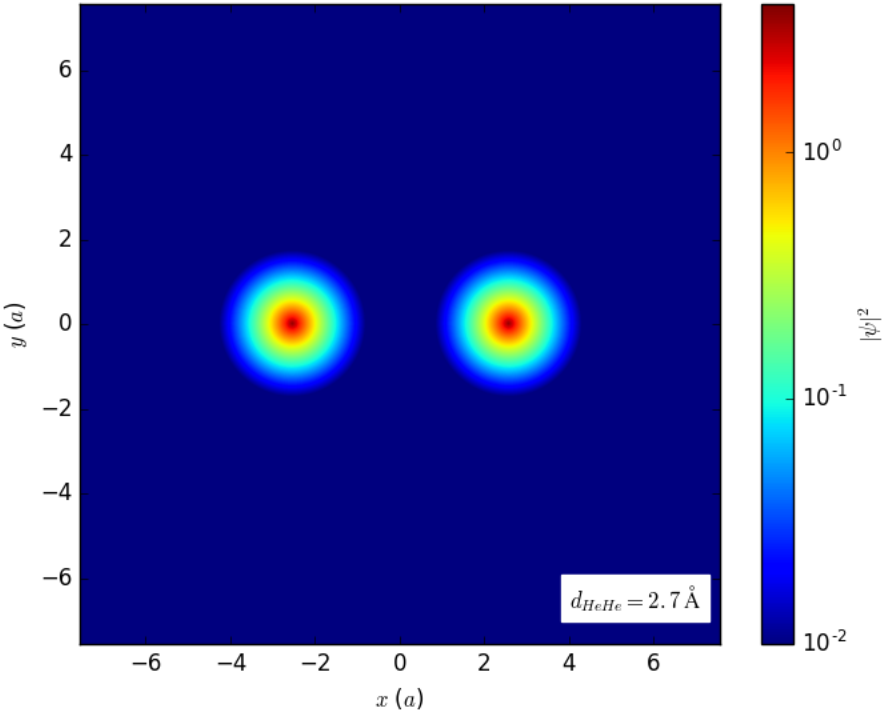




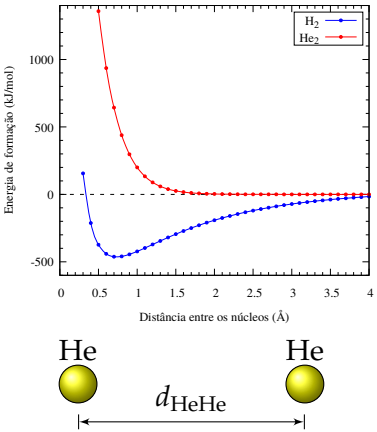


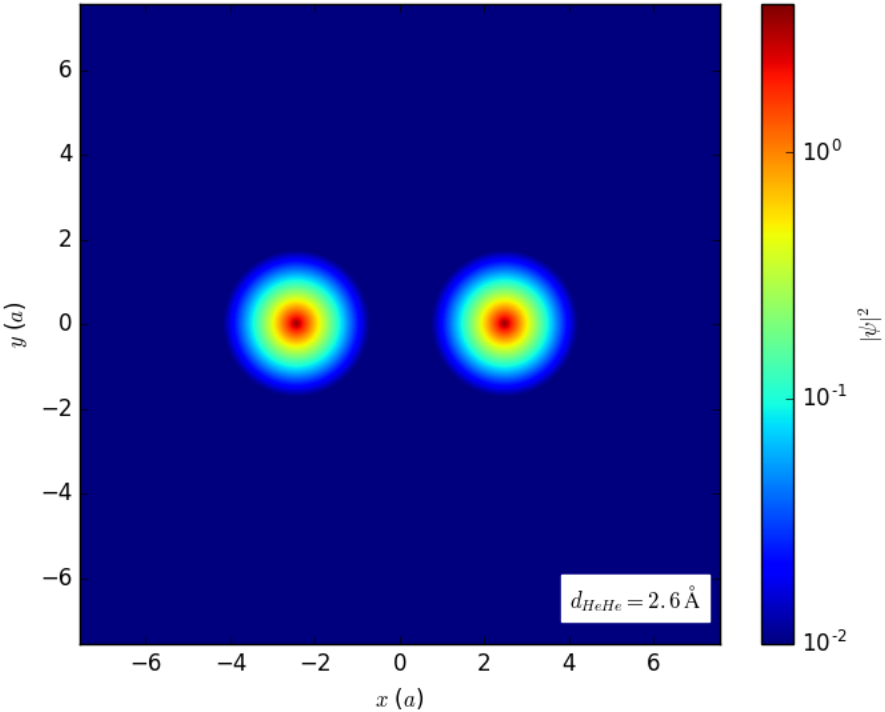
A “molécula de hélio,” He_2 — Densidade eletrônica



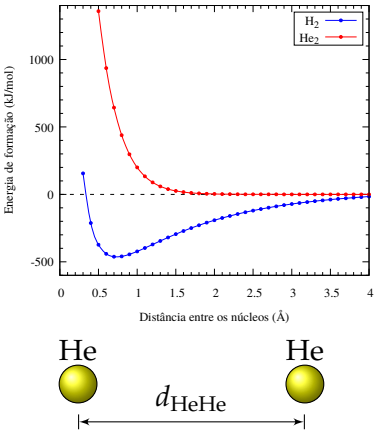


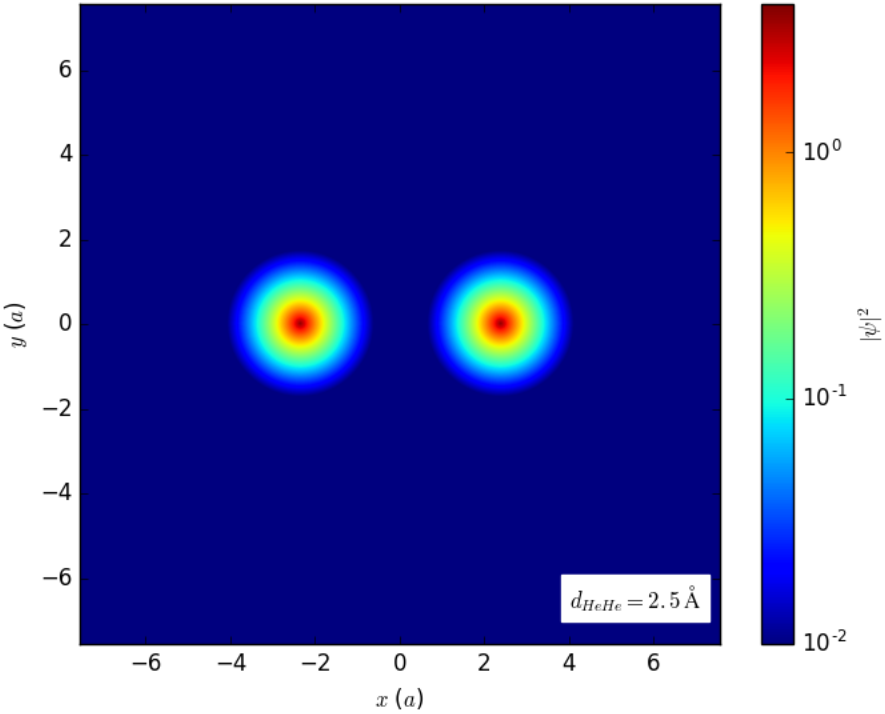
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



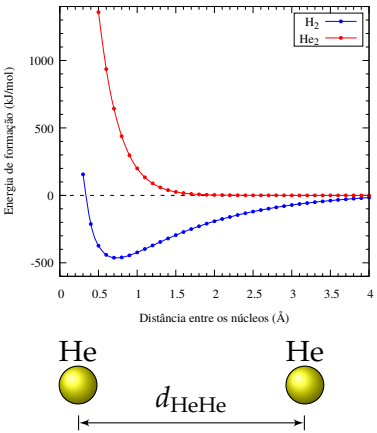


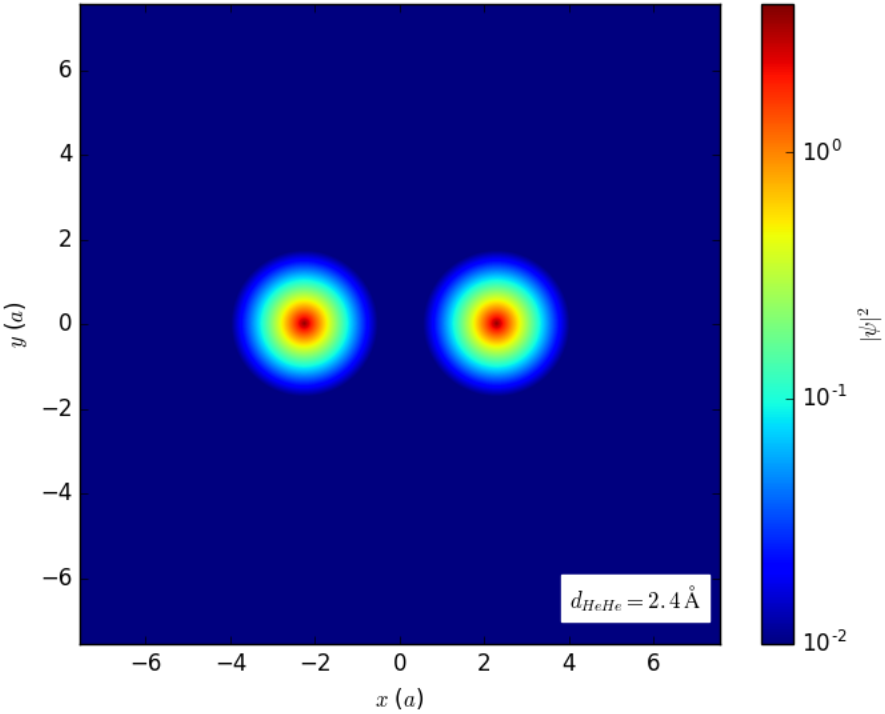
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



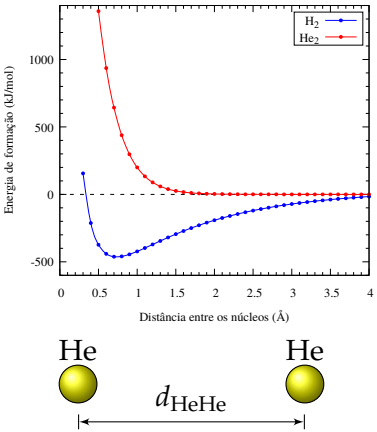


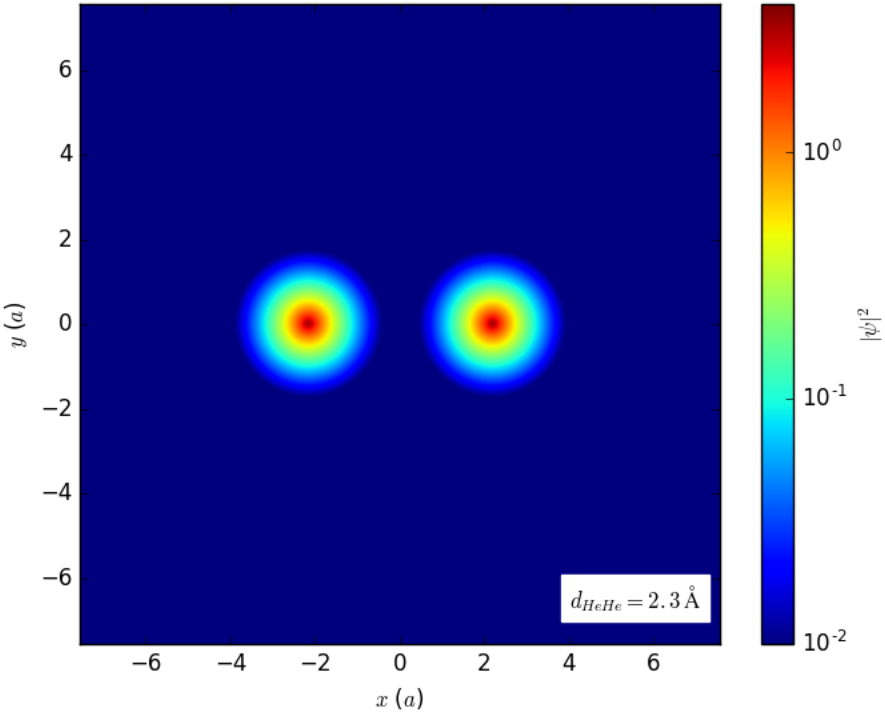
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



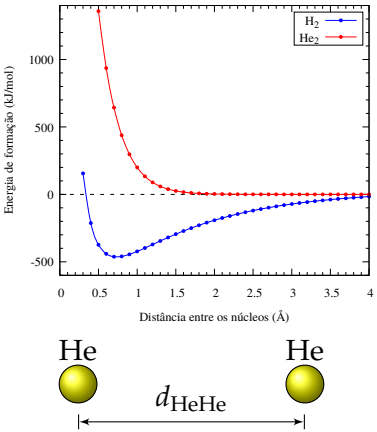


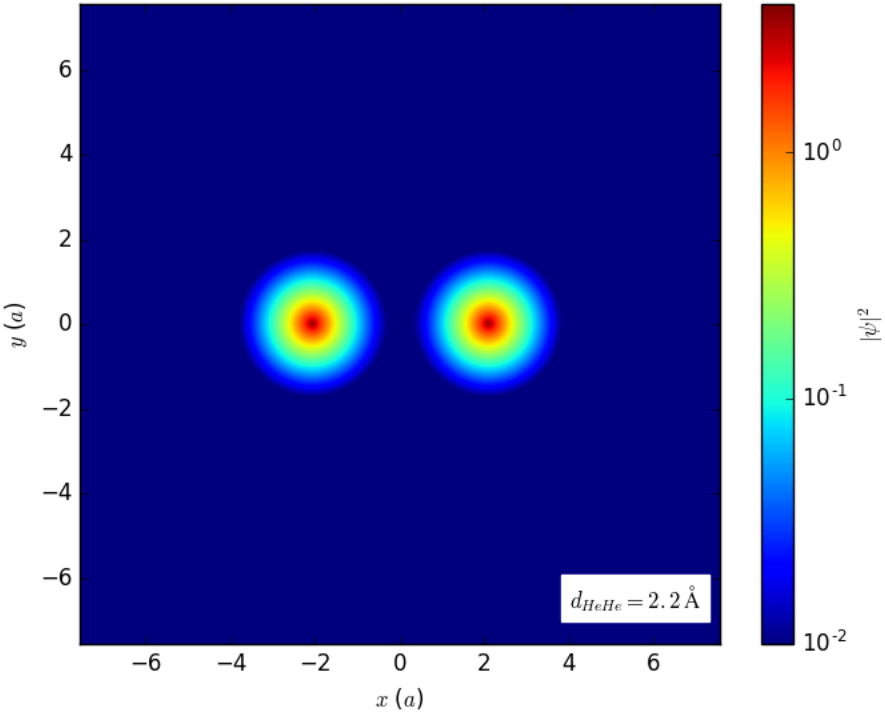
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



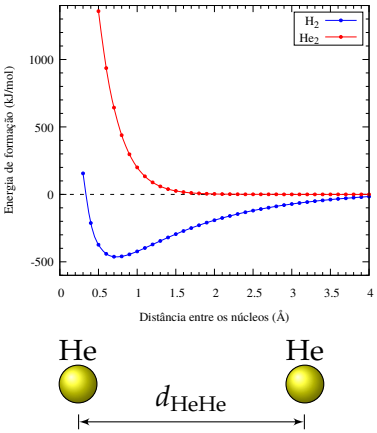


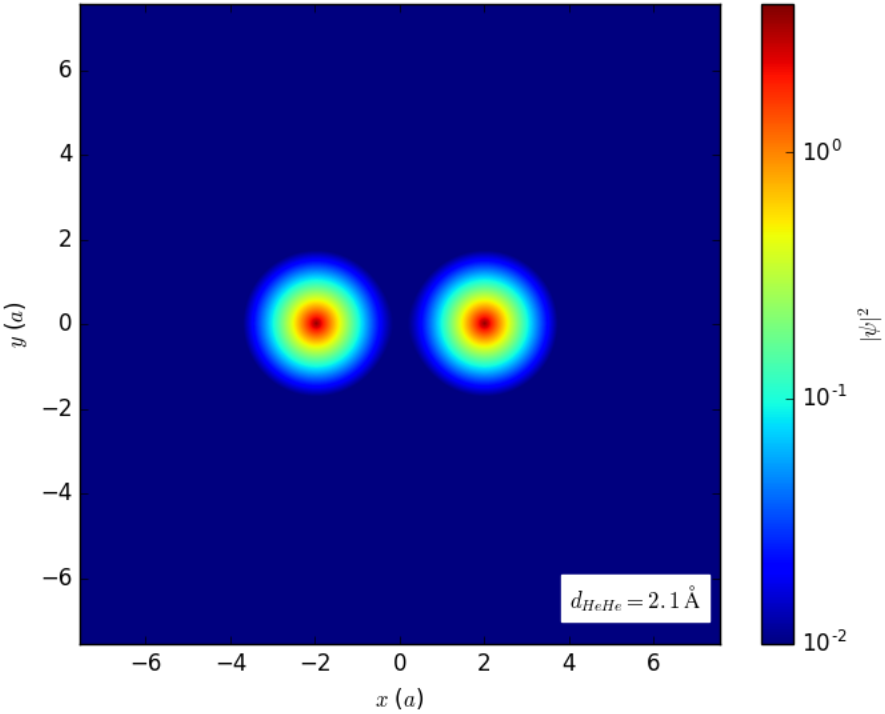
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



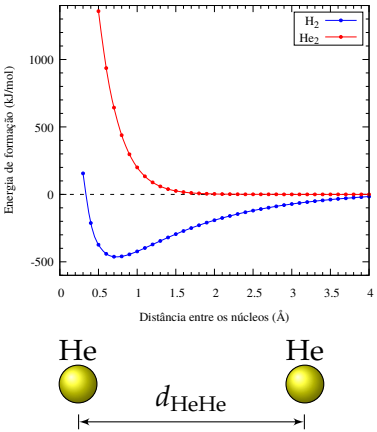


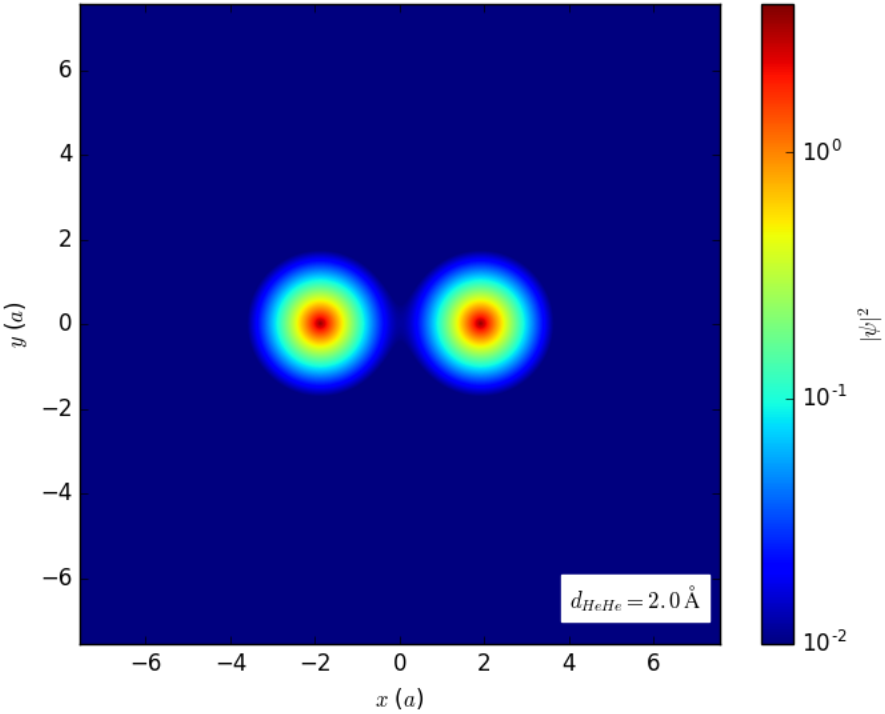
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



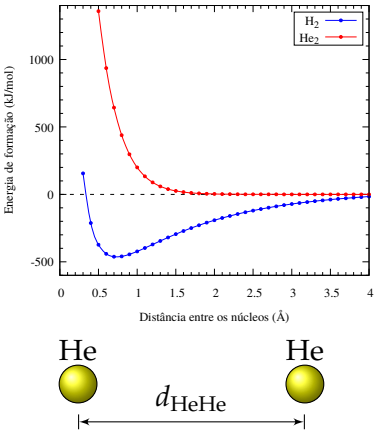


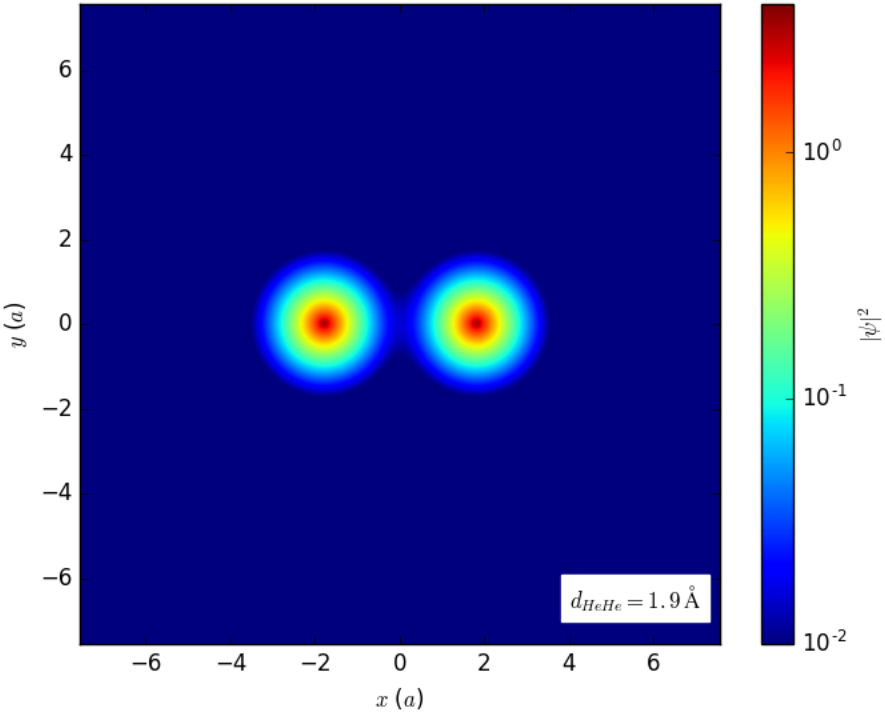
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



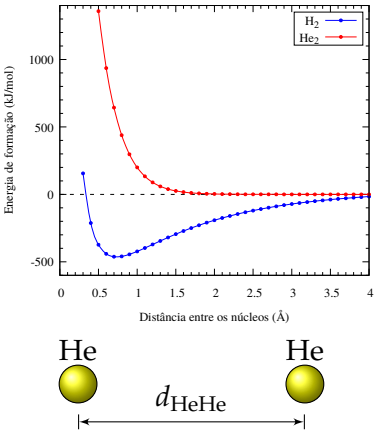


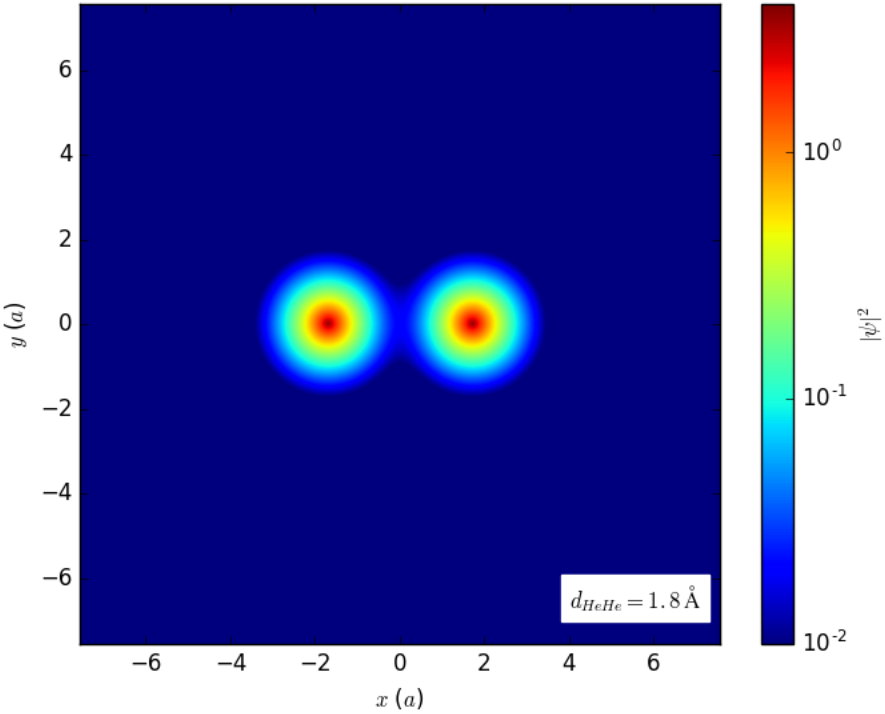
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



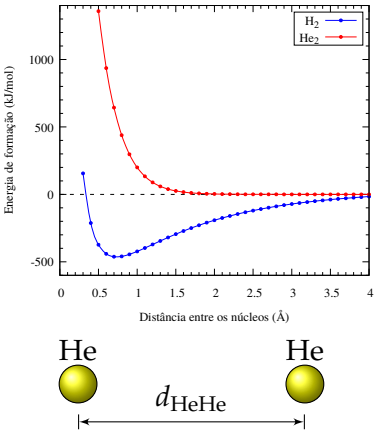


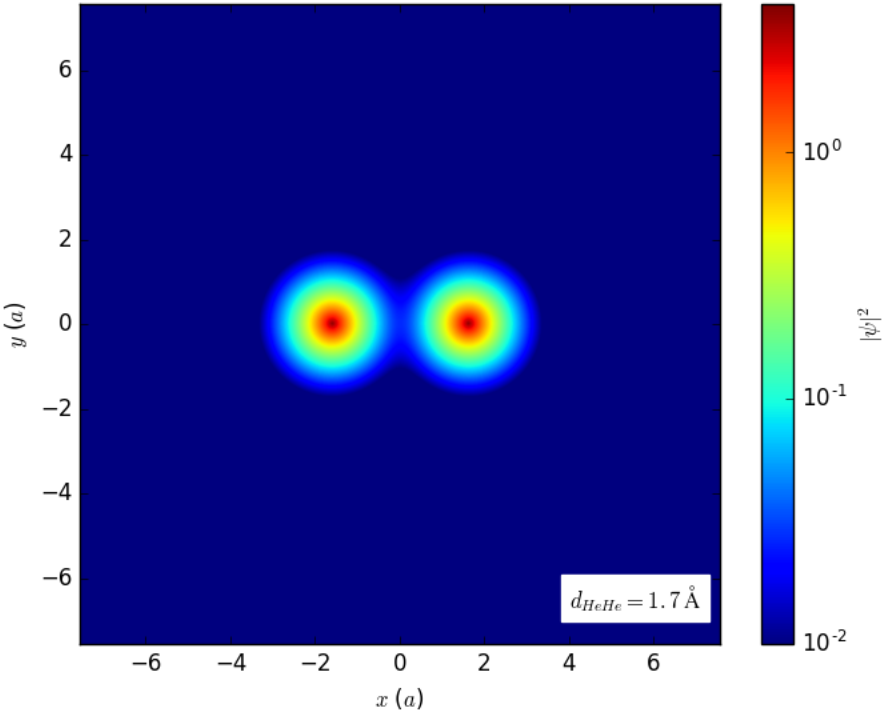
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



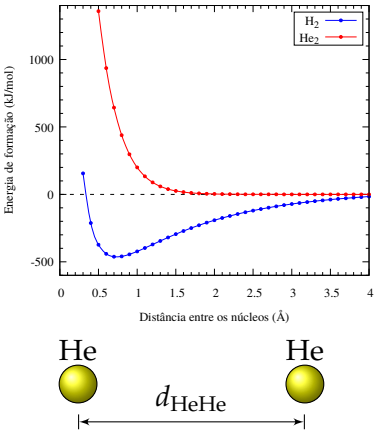


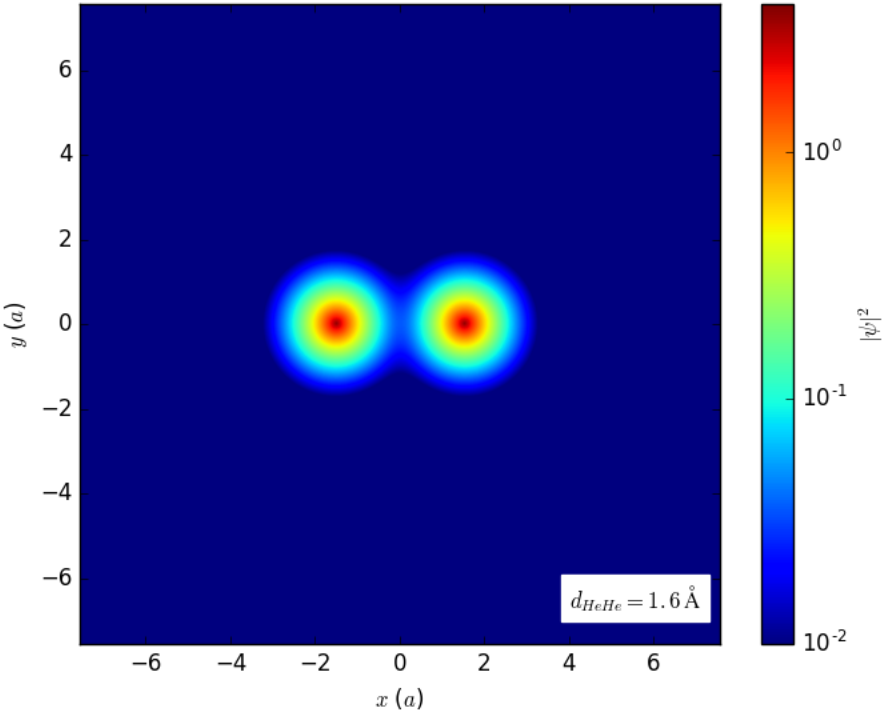
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



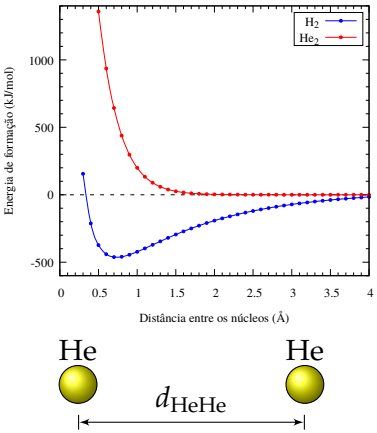


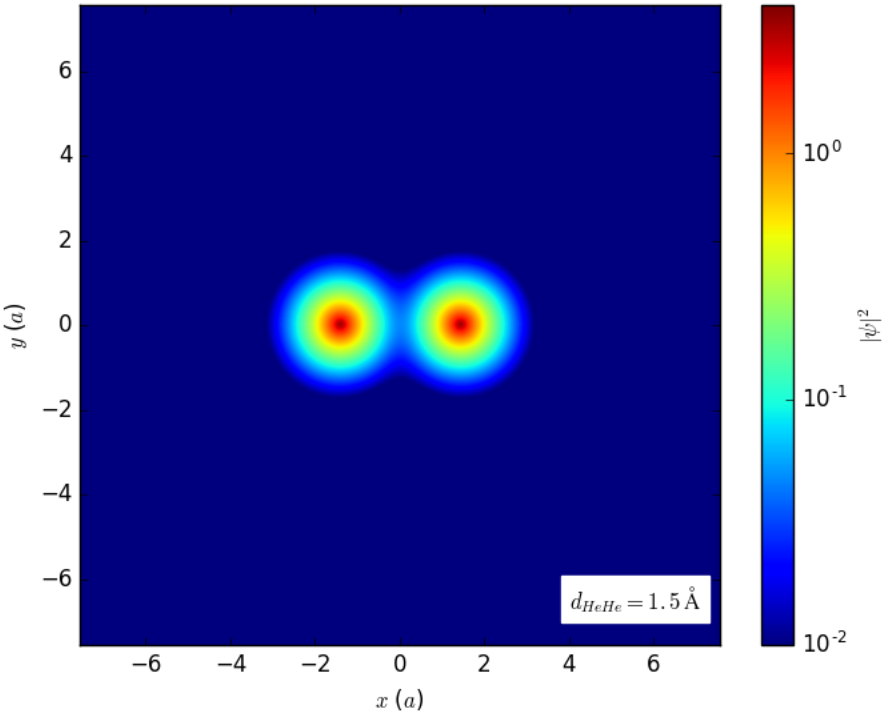
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



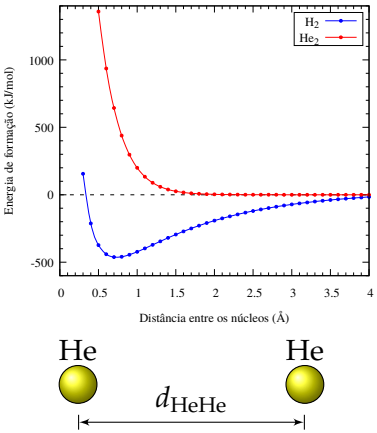


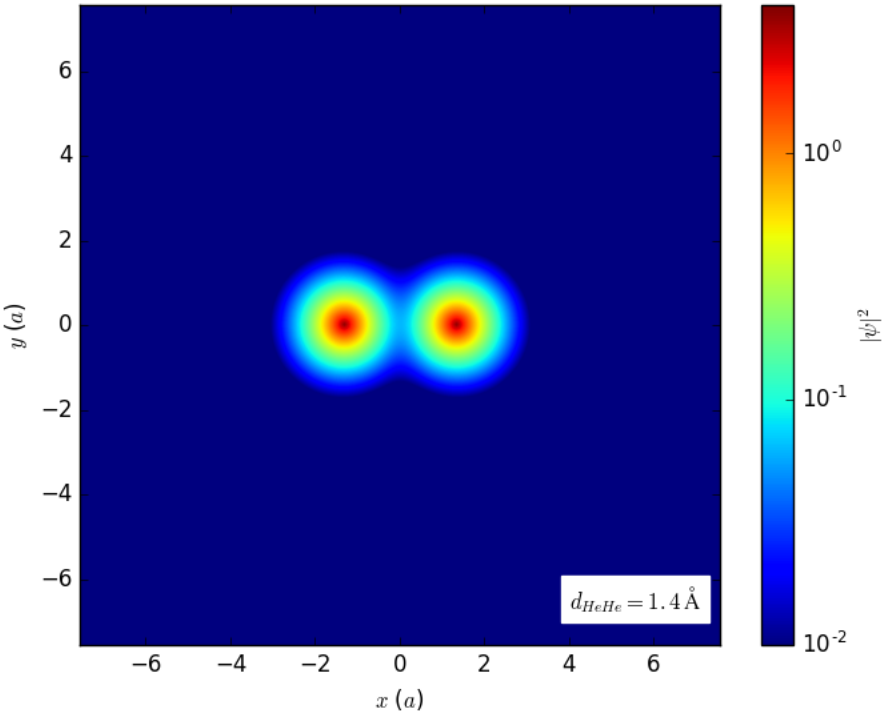
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



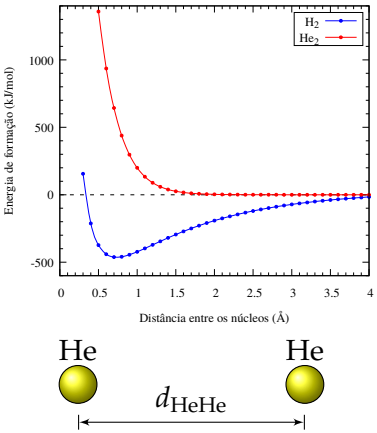


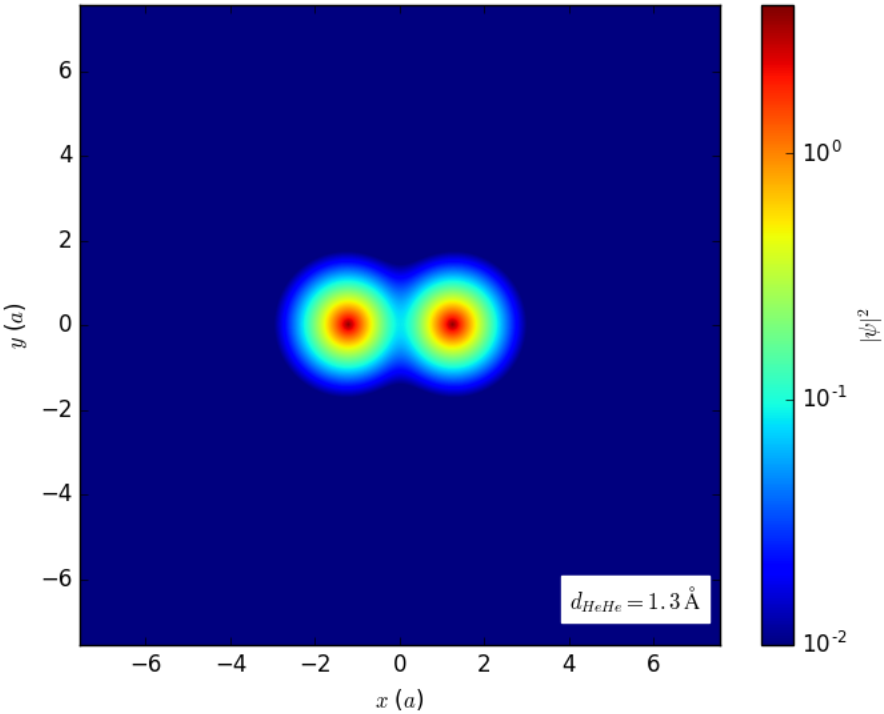
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



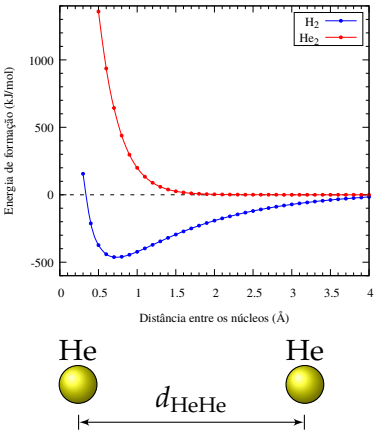


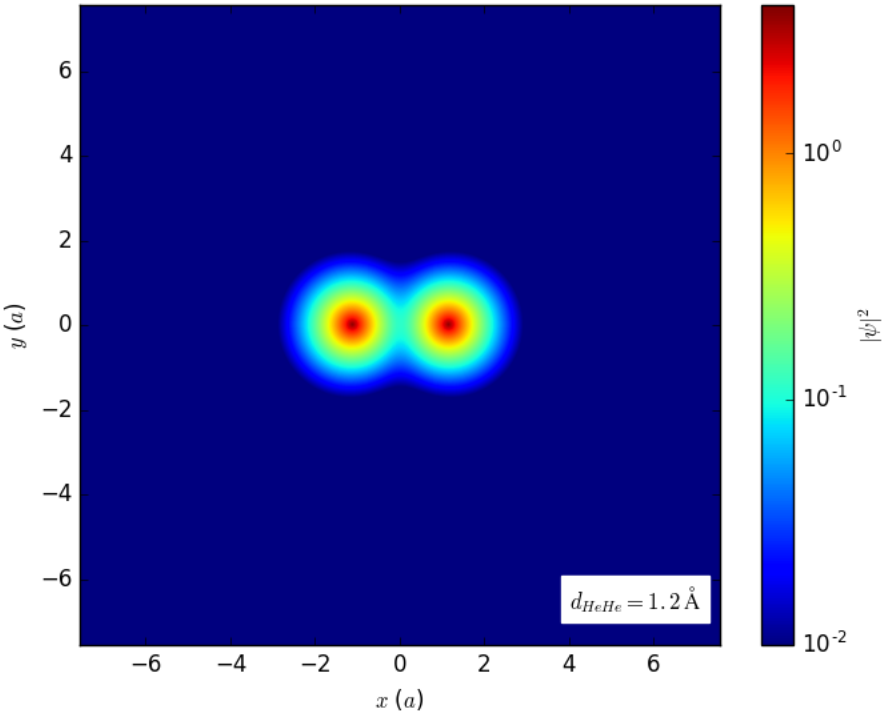
A “molécula de hélio,” He_2 — Densidade eletrônica



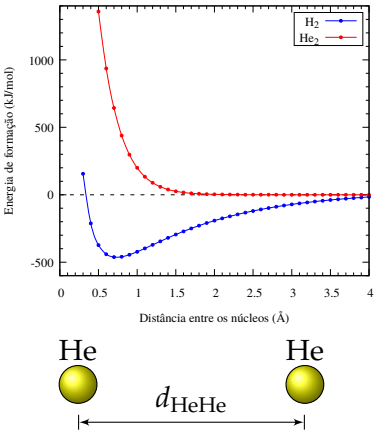


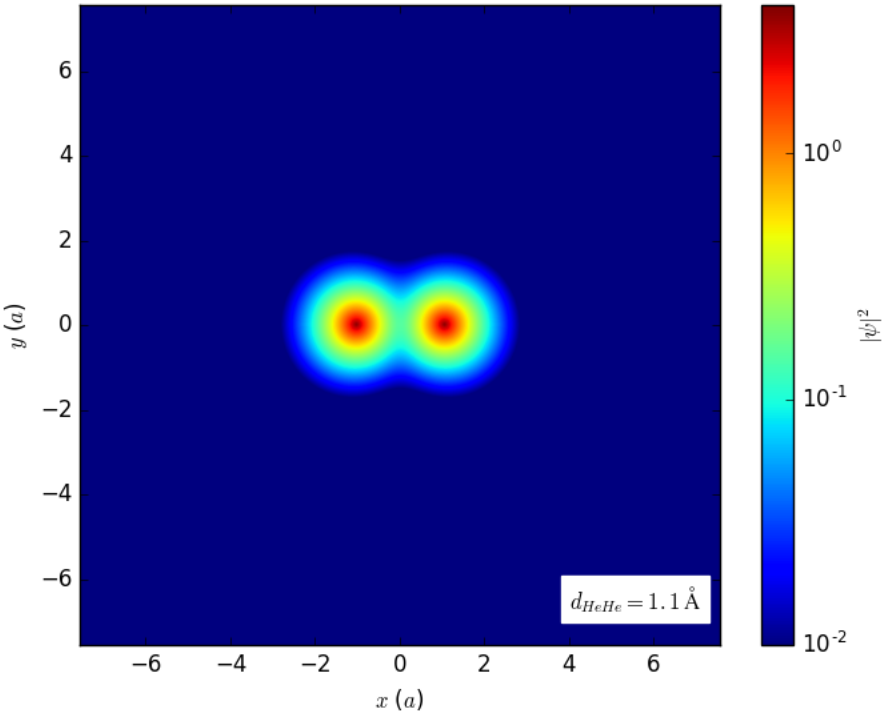
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



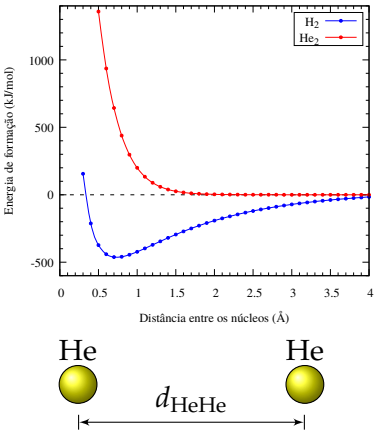


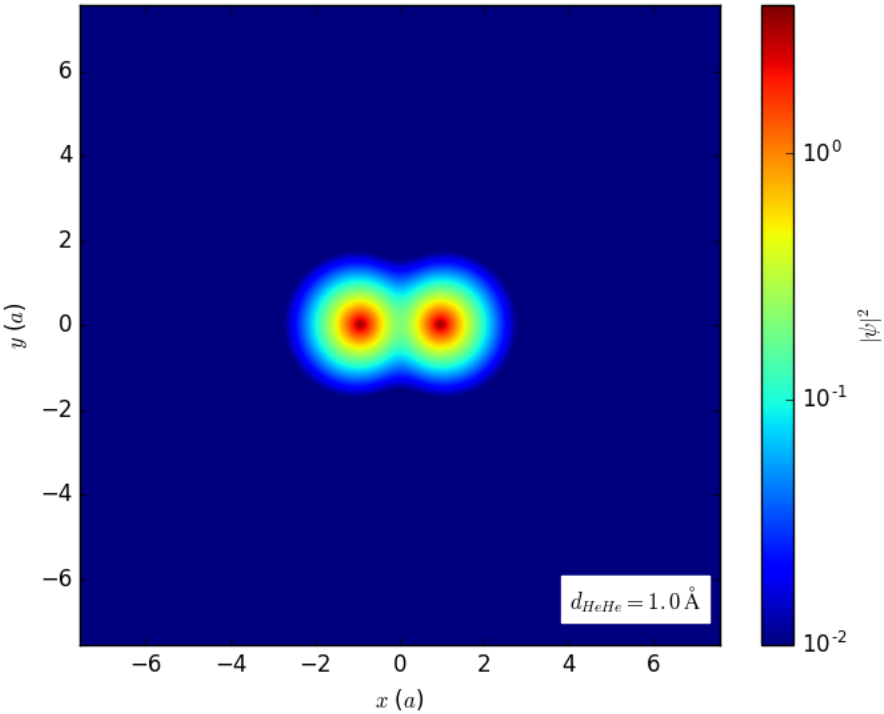
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



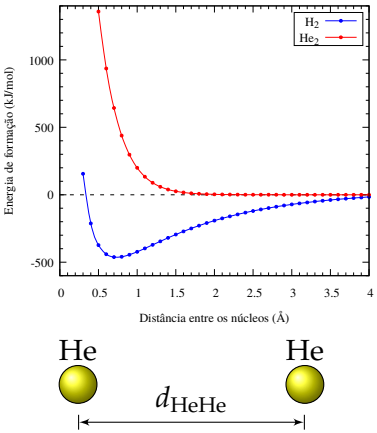


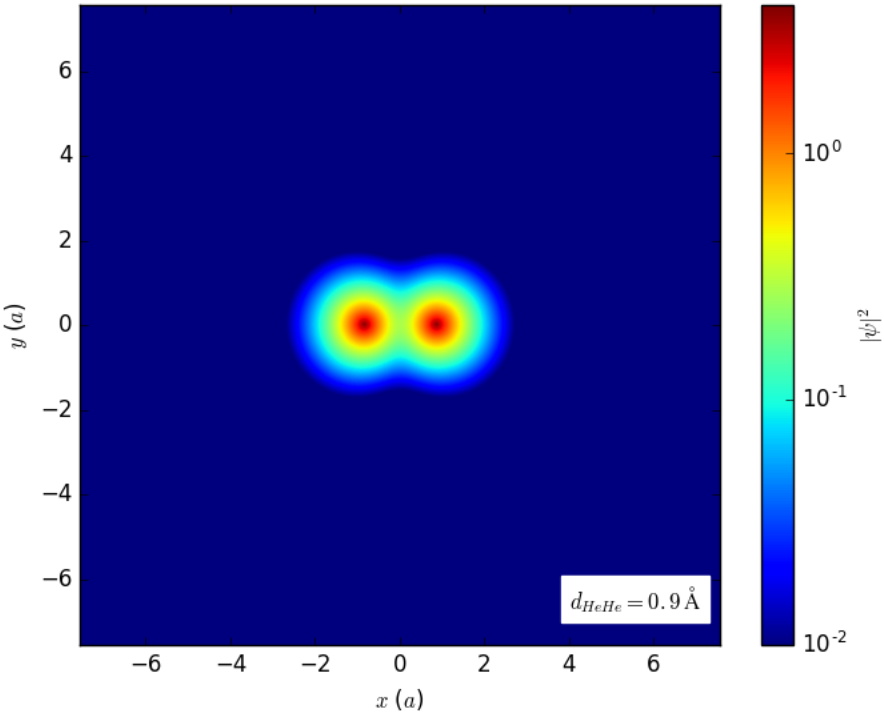
A “molécula de hélio,” He_2 — Densidade eletrônica



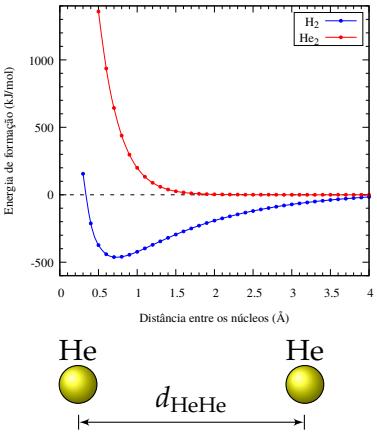


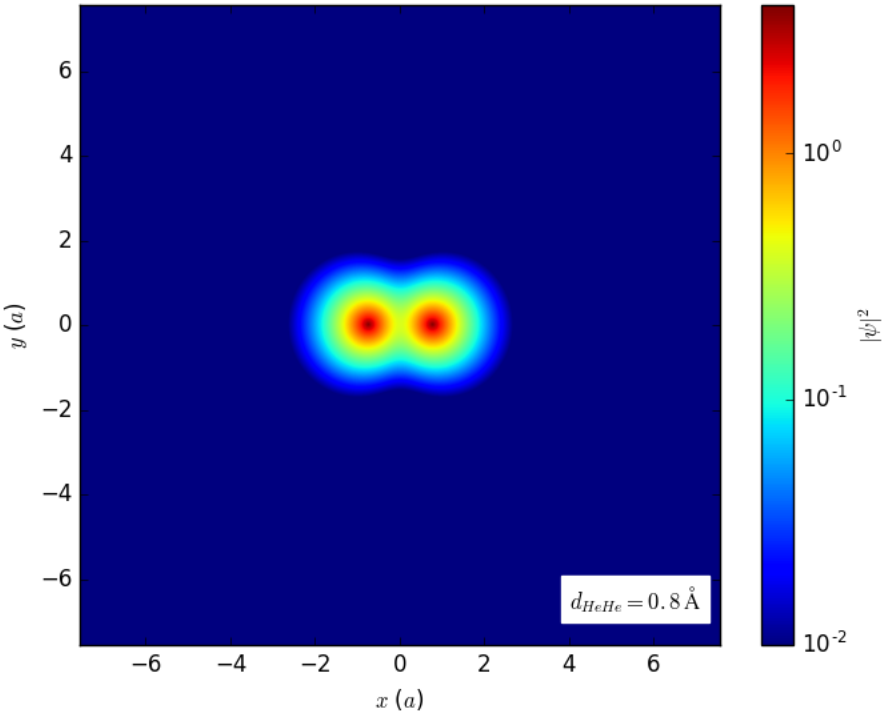
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



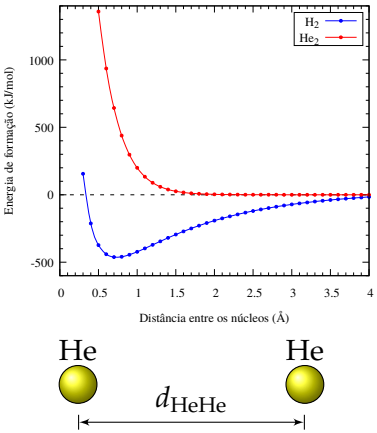


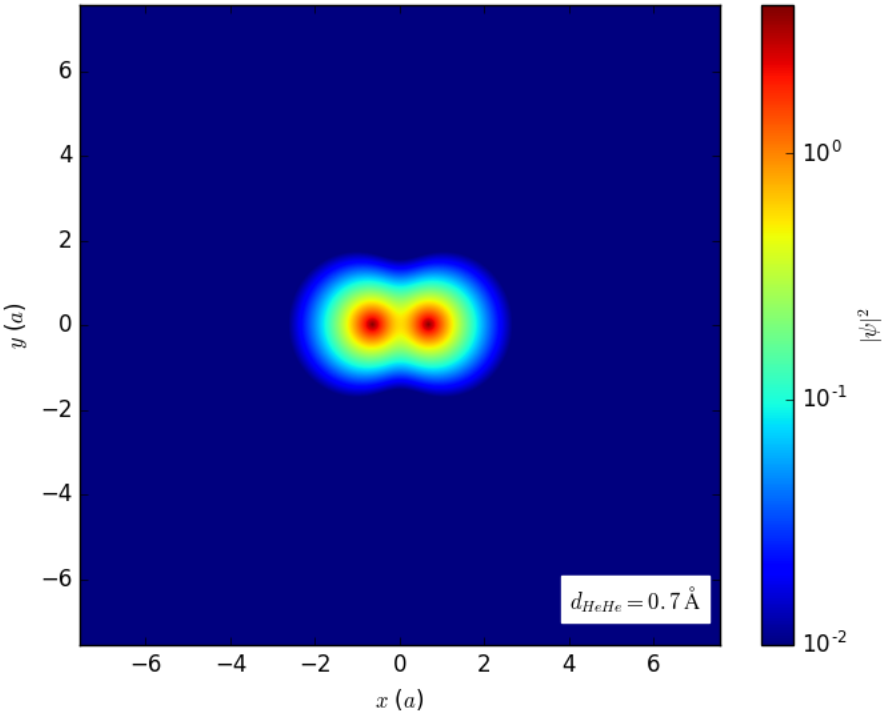
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



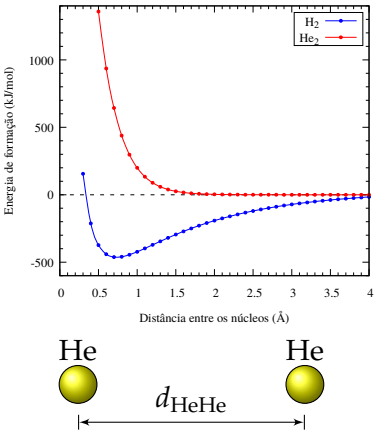


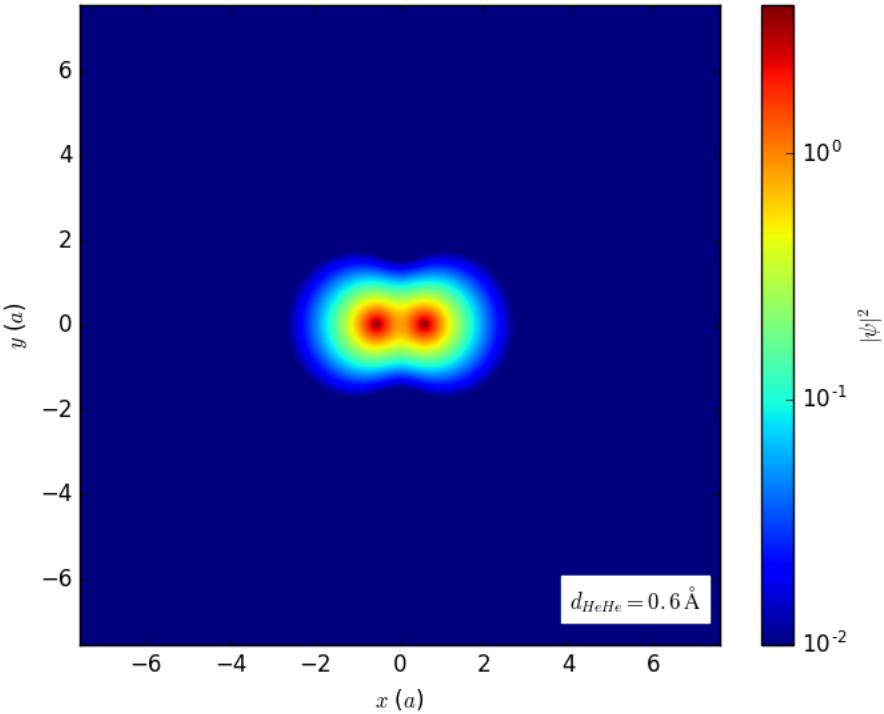
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica



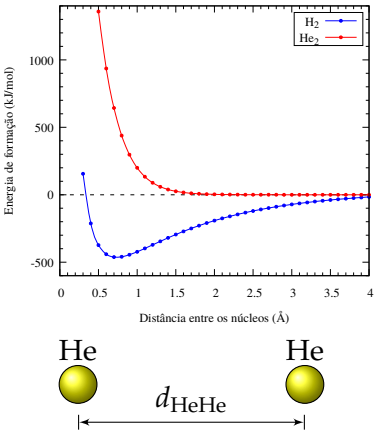


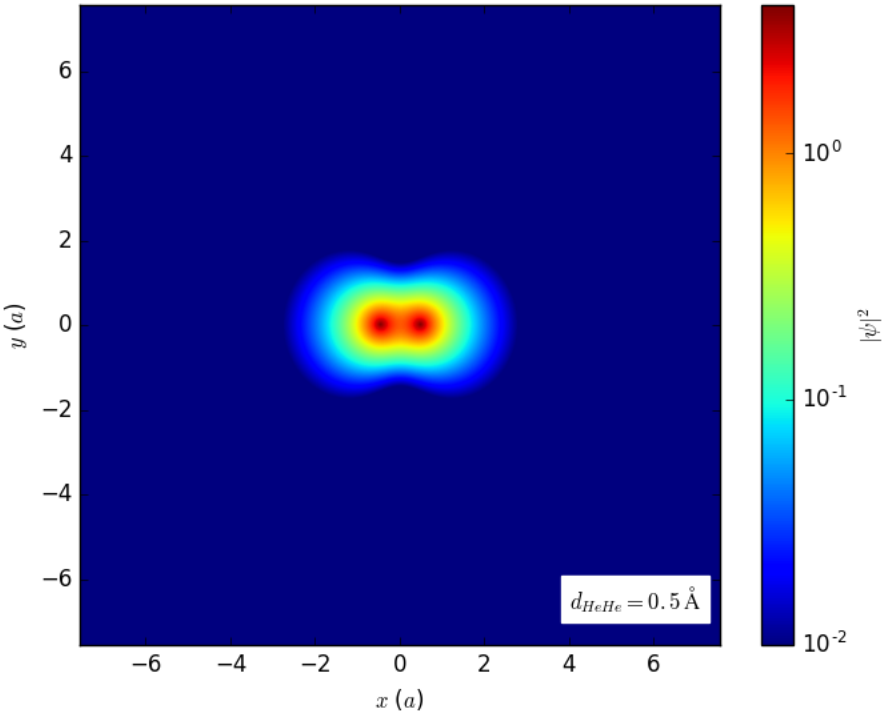
A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica





A "molécula de hélio," He_2 — Densidade eletrônica





Detalhes sobre as figuras

- As figuras que vocês viram nesta apresentação foram obtidas usando códigos de Física e Química quântica computacional:
  - `nwchem`
  - QUANTUM ESPRESSO
  - WIEN2K
  - VASP
  - `EXCITING`
  - SIESTA
  - ⋮
- cada cálculo pode levar de alguns minutos a vários dias!
- Mais detalhes: disciplina optativa LOM3256 — Tópicos em cálculos de estrutura eletrônica