

Sistemas de muitas partículas

Prof. Luiz T. F. Eleno

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



2019

Plano de aula

- 1 Problema quântico de muitos corpos
 - Função de onda de muitos corpos
 - Equação de Schrödinger de muitos corpos
- 2 Problema de dois corpos
 - ESIT
 - Coordenadas relativas
 - ESIT em coordenadas relativas
 - ESIT de duas partículas \rightarrow 2 ESITs de uma partícula cada
- 3 Espectro de moléculas diatômicas
 - Separação dos graus de liberdade
 - Espectro vibracional de moléculas diatômicas
 - Espectro rotacional de moléculas diatômicas

Plano de aula

- 1 Problema quântico de muitos corpos
 - Função de onda de muitos corpos
 - Equação de Schrödinger de muitos corpos
- 2 Problema de dois corpos
 - ESIT
 - Coordenadas relativas
 - ESIT em coordenadas relativas
 - ESIT de duas partículas \rightarrow 2 ESITs de uma partícula cada
- 3 Espectro de moléculas diatômicas
 - Separação dos graus de liberdade
 - Espectro vibracional de moléculas diatômicas
 - Espectro rotacional de moléculas diatômicas

Problema quântico de muitos corpos

- Como vimos, a equação de Schrödinger de partícula única é uma equação diferencial parcial cuja solução é uma função da posição da partícula, \mathbf{r} , e do tempo t : $\Psi(\mathbf{r}, t)$
- Quando temos um sistema de N partículas, a função de onda depende do tempo e das coordenadas de todas elas (vamos desconsiderar o spin, por enquanto):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

- Já vimos um caso assim: o átomo de hidrogênio (com $N = 2$)
 - ▶ mas, naquela ocasião, consideramos o núcleo estático (apenas o elétron se move)
 - * mas isso viola o princípio da incerteza posição-momento para o núcleo!
 - ▶ veremos hoje que tudo o que aprendemos sobre o elétron do átomo de hidrogênio continua válido (com uma pequena correção!)
 - ▶ mas existe outra equação que descreve o que acontece com o **centro de massa** do sistema

Equação de Schrödinger de muitos corpos

- A essa altura, já sabemos qual é a “receita” para construir a equação de Schrödinger:

1. Comece com o **operador hamiltoniano**:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

sendo \hat{T} o **operador energia cinética**

$$\hat{T} = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{p}_j^2}{2m_j}$$

em que

$$\hat{p}_j = -i\hbar\nabla_j$$

é o **operador momento da j -ésima partícula** (o sub-índice j indica derivação em relação às coordenadas da partícula j) e \hat{V} é o **operador energia potencial**:

$$\hat{V} = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

2. Monte a **equação de Schrödinger**:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

3. Normalize a função de onda em relação a todas as partículas:

$$\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = 1$$

4. Se o potencial é independente do tempo, separe variáveis e obtenha a **ESIT**:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

com uma base de soluções dadas por

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-iEt/\hbar}$$

Plano de aula

- 1 Problema quântico de muitos corpos
 - Função de onda de muitos corpos
 - Equação de Schrödinger de muitos corpos
- 2 Problema de dois corpos
 - ESIT
 - Coordenadas relativas
 - ESIT em coordenadas relativas
 - ESIT de duas partículas \rightarrow 2 ESITs de uma partícula cada
- 3 Espectro de moléculas diatômicas
 - Separação dos graus de liberdade
 - Espectro vibracional de moléculas diatômicas
 - Espectro rotacional de moléculas diatômicas

Problema de dois corpos

- Vejamos o que acontece quando temos um sistema de duas partículas:

1. o hamiltoniano é

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

- ▶ lembrando: ∇_1^2 é o laplaciano em relação às coordenadas da partícula 1 (similar para ∇_2^2)

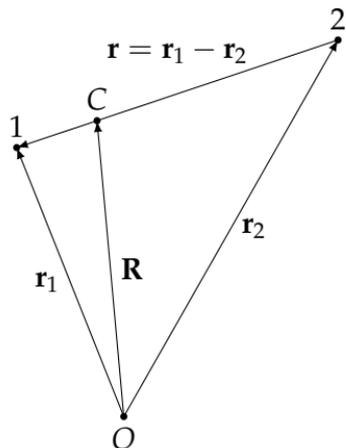
2. A ESIT fica então

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2\psi + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi = E\psi$$

e a base de soluções é

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)e^{-iEt/\hbar}$$

Coordenadas relativas



- Duas partículas (1 e 2) de massas m_1 na posição \mathbf{r}_1 e m_2 em \mathbf{r}_2
- C é o centro de massa das partículas 1 e 2, cujo vetor posição \mathbf{R} (em relação à origem arbitrária O) é:

$$\mathbf{R} = \frac{m_1}{M}\mathbf{r}_1 + \frac{m_2}{M}\mathbf{r}_2$$

sendo $M = m_1 + m_2$ a massa total do sistema

- O vetor

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$

é o vetor posição da partícula 1 em relação à partícula 2 (coordenadas relativas da partícula 1 em relação a 2)

- Acontece muitas vezes que o potencial depende apenas do vetor-posição \mathbf{r} relativo entre as partículas, ou seja,

$$V(r_1, r_2) = V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$$

- É comum também o potencial depender apenas da distância entre as partículas:

$$V(r_1, r_2) = V(r) = V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

▶ por exemplo, o átomo de hidrogênio (1 é o elétron e 2 é o núcleo)

- Nesses casos, é possível reescrever a ESIT em termos das **coordenadas relativas ao centro de massa**, ou seja, \mathbf{R} e \mathbf{r}

→

Gradiente em relação às coordenadas relativas

- A ESIT para duas partículas tem dois termos envolvendo laplacianos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 = -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2\right)$$

- Mas podemos escrever \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 como funções de \mathbf{R} e \mathbf{r} : $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_1(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ e $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_2(\mathbf{R}, \mathbf{r})$

Exercício

49. Não é difícil de mostrar (tente!) que

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{m_2}{M}\mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{m_1}{M}\mathbf{r}$$

- Assim, usando a regra da cadeia,

$$\nabla_1 = \nabla_{\mathbf{R}} \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{r}_1} + \nabla_{\mathbf{r}} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{r}_1}$$

$$\nabla_2 = \nabla_{\mathbf{R}} \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \mathbf{r}_2} + \nabla_{\mathbf{r}} \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{r}_2}$$

- ▶ da mesma forma que, para uma função $f(u, v)$, sendo $u = u(x, y)$ e $v = v(x, y)$,

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial y}$$

Laplaciano em relação às coordenadas relativas

- Assim,

$$\nabla_1 = \nabla_R \frac{m_1}{M} + \nabla_r, \quad \nabla_2 = \nabla_R \frac{m_2}{M} - \nabla_r$$

- Agora, para os laplacianos:

$$\nabla_1^2 = \nabla_1 \cdot \nabla_1, \quad \nabla_2^2 = \nabla_2 \cdot \nabla_2$$

ou seja,

$$\nabla_1^2 = \left(\frac{m_1}{M}\right)^2 \nabla_R^2 + \nabla_r^2 + 2\frac{m_1}{M} \nabla_R \cdot \nabla_r, \quad \nabla_2^2 = \left(\frac{m_2}{M}\right)^2 \nabla_R^2 + \nabla_r^2 - 2\frac{m_2}{M} \nabla_R \cdot \nabla_r$$

de forma que (verifique!)

$$\frac{1}{m_1} \nabla_1^2 + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 = \frac{1}{M} \nabla_R^2 + \frac{1}{\mu} \nabla_r^2$$

sendo μ a **massa reduzida** do sistema, dada por

$$\mu = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)^{-1} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

ESIT em coordenadas relativas

- Com isso, a ESIT, em relação às coordenadas relativas, fica

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

- Se o potencial depende apenas de \mathbf{r} , é possível **separar as variáveis**:

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$$

- Veja o que acontece:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi_{\mathbf{R}} \right) \psi_{\mathbf{r}} - \psi_{\mathbf{R}} \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi_{\mathbf{r}} \right) + V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{r}} = E \psi_{\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{r}}$$

- Se dividirmos tudo por $\psi_{\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{r}}$:

$$-\frac{1}{\psi_{\mathbf{R}}} \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi_{\mathbf{R}} - \frac{1}{\psi_{\mathbf{r}}} \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) = E$$

ou ainda

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\psi_{\mathbf{R}}} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi_{\mathbf{R}} = \frac{1}{\psi_{\mathbf{r}}} \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi_{\mathbf{r}} - V(\mathbf{r}) + E$$

ESIT de duas partículas \rightarrow 2 ESITs de uma partícula cada

- Na equação

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\psi_R} \nabla_R^2 \psi_R = \frac{1}{\psi_r} \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi_r - V(\mathbf{r}) + E$$

cada lado depende apenas de uma das variáveis (\mathbf{R} ou \mathbf{r})

- \Rightarrow cada um deles é igual a uma constante, que vamos chamar de E_R :

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\psi_R} \nabla_R^2 \psi_R = E_R, \quad \frac{1}{\psi_r} \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi_r - V(\mathbf{r}) + E = E_R$$

- Ou, reescrevendo de outra maneira:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \psi_R = E_R \psi_R}, \quad \boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 \psi_r + V(\mathbf{r}) \psi_r = E_r \psi_r}$$

sendo

$$\boxed{E_R + E_r = E}$$

- Veja que a primeira equação equivale à ESIT (em 3D) para uma **partícula livre** (potencial nulo) de massa M
- A segunda é a ESIT de uma partícula única de massa μ sentindo um potencial $V(\mathbf{r})$
 - ▶ \Rightarrow o centro de massa do sistema “se move” como uma partícula livre
 - ▶ \Rightarrow em relação à partícula 2, a partícula 1 tem massa reduzida μ e “se move” de acordo com a ESIT com potencial $V(\mathbf{r})$
 - * coisa parecida acontece na mecânica clássica (útil para estudar gravitação, por exemplo)

Exercícios

50. Calcule o percentual de erro (com dois algarismos significativos) na energia de ligação do hidrogênio ao usar a massa do elétron ao invés de sua massa reduzida, sabendo que a massa de repouso do próton é 1836,15 vezes maior que a do elétron.
51. Calcule a separação em comprimento de onda entre as linhas vermelhas de Balmer ($n = 3 \rightarrow n = 2$) para o hidrogênio e para o deutério, cujo núcleo é formado por um próton e um nêutron. A massa do nêutron é praticamente igual à do próton.
52. Descubra qual é a energia de ligação do **positrônio** (átomo de hidrogênio com um pósitron no lugar do próton; um pósitron tem a mesma massa do elétron, mas carga oposta).
53. Suponha que você queira confirmar a existência do **hidrogênio muônico**, no qual o elétron é substituído por um múon (mesma carga mas 206,77 vezes mais pesado). Em qual comprimento de onda você procuraria a linha α de Lyman ($n = 2 \rightarrow n = 1$)?

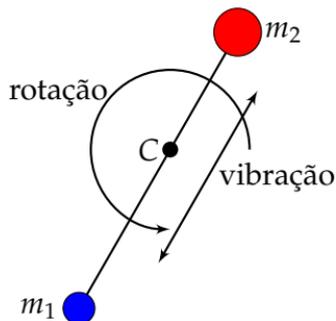
Plano de aula

- 1 Problema quântico de muitos corpos
 - Função de onda de muitos corpos
 - Equação de Schrödinger de muitos corpos
- 2 Problema de dois corpos
 - ESIT
 - Coordenadas relativas
 - ESIT em coordenadas relativas
 - ESIT de duas partículas \rightarrow 2 ESITs de uma partícula cada
- 3 Espectro de moléculas diatômicas
 - Separação dos graus de liberdade
 - Espectro vibracional de moléculas diatômicas
 - Espectro rotacional de moléculas diatômicas

Espectro de moléculas diatômicas

Separação dos graus de liberdade

- A solução completa da ESIT de uma molécula está além do que podemos fazer analiticamente
 - ▶ Por exemplo, uma molécula diatômica, como o CO tem $6 + 8 = 14$ elétrons, mais dois núcleos
 - * um total de (pelo menos) 16 partículas!!!
- Mas é possível encontrar aproximações para descrever alguns fenômenos físicos
- Uma aproximação consiste em:
 1. resolver a ESIT para os núcleos estáticos (como fizemos para o átomo de hidrogênio), obtendo assim o estado fundamental
 2. adicionar a esse estado possíveis **graus de liberdade**:
 - 2.1 translação — já considerado se usamos coordenadas relativas ao centro de massa C
 - 2.2 vibração — o comprimento de ligação oscila em torno do comprimento de equilíbrio
 - 2.3 rotação — a molécula se comporta como um **rotor rígido** ao redor de C



Espectro vibracional de moléculas diatômicas

- Em baixas temperaturas, podemos aproximar o potencial real sentido pelos dois núcleos pelo potencial harmônico:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$$

usando a massa reduzida do sistema, μ

- Vimos que as energias permitidas para o oscilador harmônico em 3D são

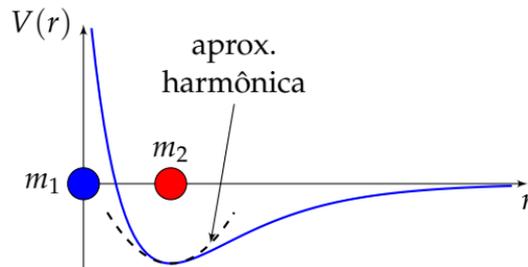
$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{3}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- A frequência ω é dada por

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

de onde podemos extrair k , a **constante de mola** da molécula

- Sempre que a molécula sofre uma transição de níveis de energia, radiação é emitida
 - o espectro da radiação emitida em transições entre diferentes níveis de energia, para a maior parte das moléculas, se encontra no **espectro infravermelho**
 - as transições acontecem geralmente com $\Delta n = \pm 1$



Espectro rotacional de moléculas diatômicas

- Uma molécula diatômica, girando ao redor de seu centro de massa, pode ser aproximada por um **rotor rígido** (ver ex. 29)
- Considerando coordenadas relativas ao centro de massa, o rotor consiste em uma massa μ (a massa reduzida da molécula) rotacionando a uma distância a da origem (um dos átomos)
 - ▶ a é o comprimento de ligação da molécula
- O momento angular é

$$L = I\omega, \quad \text{sendo} \quad I = \mu a^2$$

seu momento de inércia relativo ao centro de massa e ω a frequência de rotação

- A hamiltoniana (energia total) é puramente de rotação (energia cinética):

$$H = \frac{1}{2}\mu(\omega a)^2 = \frac{L^2}{2\mu a^2}$$

- \Rightarrow o operador hamiltoniano é então

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu a^2} \hat{L}^2$$

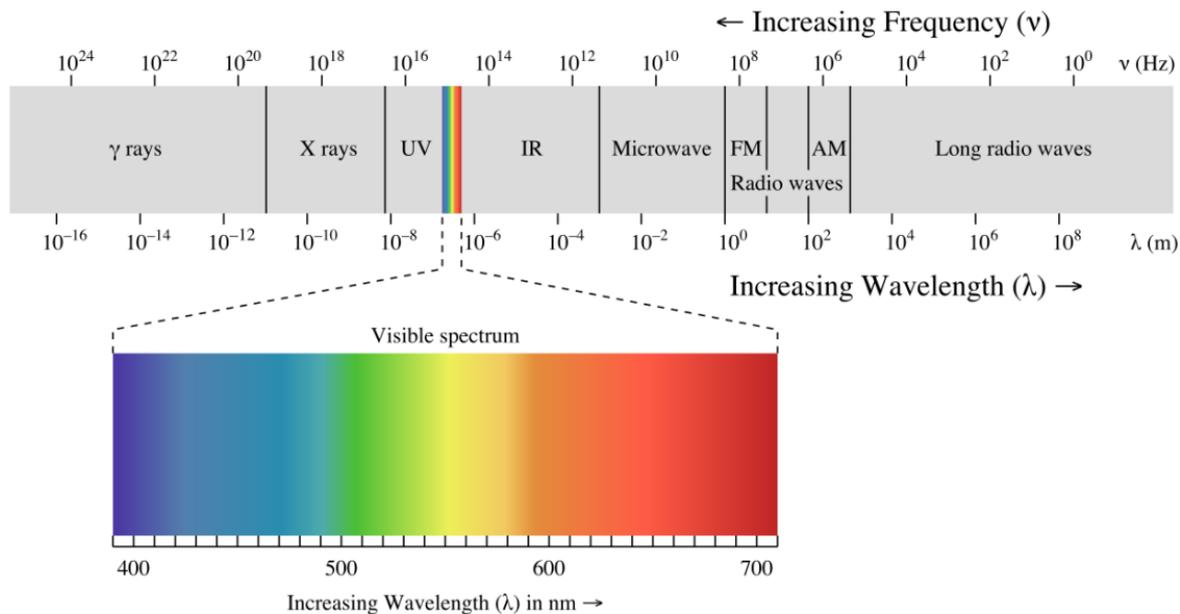
que comuta com \hat{L}^2 e, portanto, compartilha seus autoestados: os harmônicos esféricos Y_l^m

- ▶ no entanto, apenas os valores inteiros de l são aceitáveis (por quê?)
- Os autovalores são proporcionais àqueles de \hat{L}^2 :

$$E_l = \frac{\hbar^2}{\mu a^2} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

- transições acontecem geralmente com $\Delta l = \pm 1$

Espectro eletromagnético





Espectrômetro de bancada (Thermo Fisher)

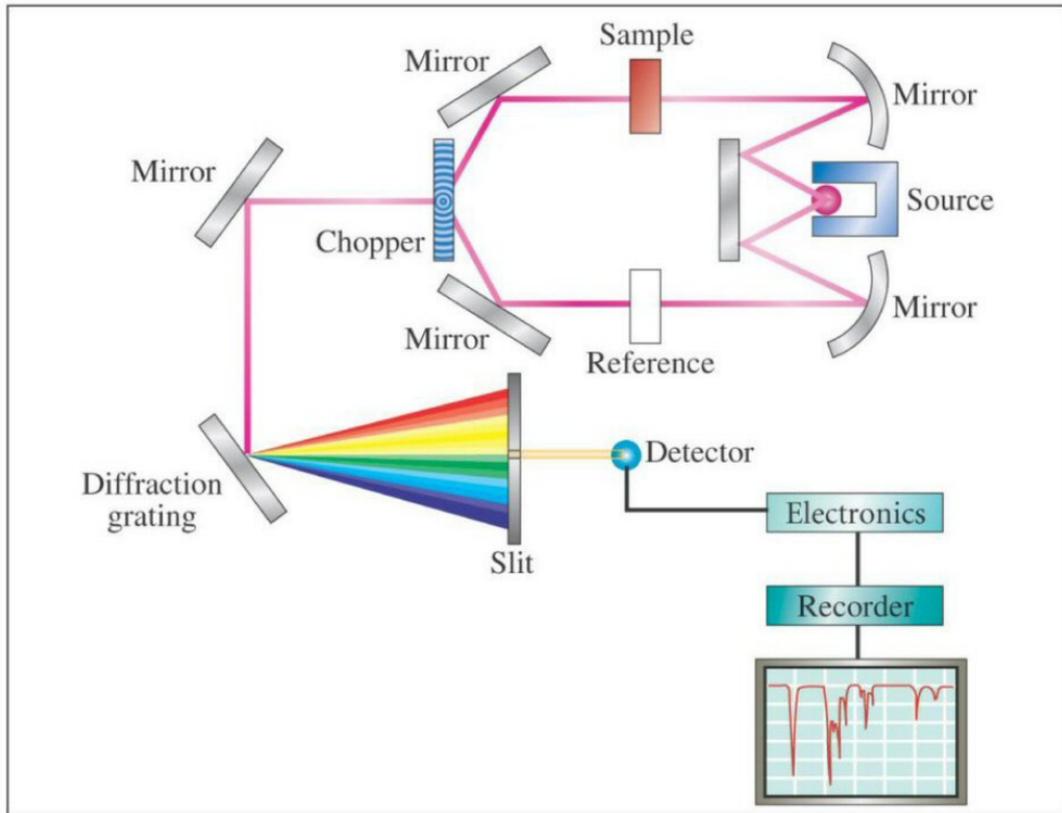
Espectrômetro



Espectrômetro de bancada (Thermo Fisher)

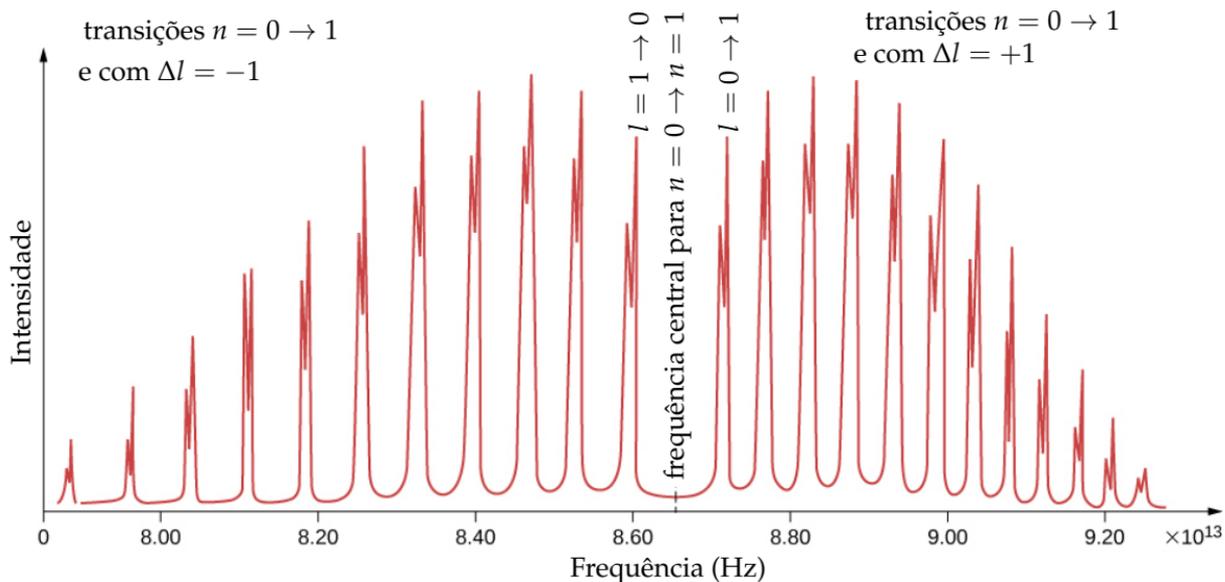
Espectrômetro

como funciona



Espectro infravermelho de absorção do HCl

- Espectro infravermelho de alta resolução de moléculas de HCl:
 - ▶ apenas a radiação em frequências específicas é absorvida



- as transições nesse intervalo de frequências acontecem sempre de $n = 0 \rightarrow n = 1$
- cada pico corresponde a uma transição rotacional com $\Delta l = \pm 1$, além da transição vibracional
- *splitting* dos picos: moléculas com um dos dois isótopos de Cl: ^{35}Cl (75,5%) e ^{37}Cl (24,5%)

Exercícios

54. A mais forte banda infravermelha do monóxido de carbono (CO) ocorre em $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$. Determine a constante de mola da molécula de CO. *Dicas:* sempre que a molécula sofre uma transição de níveis de energia, um fóton (ou mais, geralmente, radiação eletromagnética) de frequência ν e energia $h\nu$ é emitido/absorvido. O que chamo de $\tilde{\nu}$ é o número de onda.
55. O cloro possui dois isótopos naturais, Cl^{35} e Cl^{37} . Demonstre que o espectro vibracional do HCl deve consistir de dubletos (linhas paralelas) proximamente separados, com uma separação dada por $\delta\nu = 7,51 \times 10^{-4}\nu$, em que ν é a frequência do fóton emitido. *Dica:* considere a molécula de HCl como um oscilador harmônico, com $\omega = \sqrt{k/\mu}$, em que μ é a massa reduzida e a constante de mola k é, muito provavelmente, a mesma para ambos os isótopos.
56. A linha de absorção de menor frequência puramente rotacional para a molécula de CS ocorre em 48,991 GHz. Encontre o comprimento de ligação da molécula.
57. A transição puramente rotacional $l = 1 \rightarrow l = 2$ da molécula de CO ocorre em 230,538 GHz. Encontre o comprimento de ligação da molécula.