5. Sistemas de muitas partículas

Suponhamos que temos um sistema de N partículas. O seu Hamiltoniano $\hat{n}$-relativístico tem a forma

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{\vec{p}}_i^{\,2}}{2m_i} + V(\hat{\vec{r}}_1, \hat{\vec{r}}_2, \ldots, \hat{\vec{r}}_N, t)$$

3dimensões

potencial pode dep. do tempo (parâmetro)

Com $\hat{\vec{p}}_i^{\,2} = -\hbar^2 \nabla^2_{\vec{r}_i}$

A relação de comutação adquire a forma

$$[\hat{x}_{i\alpha}, \hat{P}_{j\beta}] = i\hbar\,\delta_{ij}\,\delta_{\alpha\beta} \,,$$

índice cartesianos (x, y, z)

índices de partículas

ou seja o momento e a posição de 2 partículas comutam

A eq de Schrödinger dependente do tempo tem a forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, t) = \hat{H}\, \psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, t)$$

e a função de onda obedece à condição de normalização :

$$\int d^3r_1\, d^3r_2 \cdots d^3r_N \, |\psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, t)|^2 = 1$$

$\downarrow$

é função de 3N+1 coordenadas (3 por cada partícula + tempo)

Vejamos o caso mais simples que é ñ trivial, N = 2.

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^{\,2}}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^{\,2}}{2m_2} + V(\hat{\vec{r}}_1, \hat{\vec{r}}_2)$$

$\hookrightarrow$ ind. do tempo

Vamos fazer uma mudança de variável para as coordenadas do centro de massa e para as coordenadas relativas

$$\hat{\vec{R}} = \frac{m_1\hat{\vec{r}}_1 + m_2\hat{\vec{r}}_2}{\underbrace{(m_1 + m_2)}_{= M}} \quad , \quad \hat{\vec{P}} = \hat{\vec{p}}_1 + \hat{\vec{p}}_2 = M\dot{\hat{\vec{R}}}$$

$$\hat{\vec{r}} = \hat{\vec{r}}_1 - \hat{\vec{r}}_2 \quad , \quad \hat{\vec{p}} = \mu\dot{\hat{\vec{r}}}$$

em que μ é uma certa massa efetiva a determinar

$$\hat{\vec{p}} = \mu\left(\dot{\hat{\vec{r}}}_1 - \dot{\hat{\vec{r}}}_2\right) = \mu\left(\frac{\hat{\vec{p}}_1}{m_1} - \frac{\hat{\vec{p}}_2}{m_2}\right)$$

Trivialmente

$$[\hat{X}_\alpha, \hat{P}_\beta] = i\hbar\left(\frac{m_1+m_2}{m_1+m_2}\right)\delta_{\alpha\beta} = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$$

$$[\hat{X}_\alpha, \hat{p}_\beta] = i\hbar\left(\frac{1}{m_1+m_2} - \frac{1}{m_1+m_2}\right)\delta_{\alpha\beta} = 0$$

$$[\hat{x}_\alpha, \hat{P}_\beta] = i\hbar(1-1)\delta_{\alpha\beta} = 0$$

Mas $[\hat{x}_\alpha, \hat{p}_\beta] = \frac{\mu}{m_1} i\hbar\delta_{\alpha\beta} + \frac{\mu}{m_2} i\hbar\delta_{\alpha\beta} = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$

p/ra que a transf. seja unitária

ou seja, $\mu\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) = 1 \iff$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}.$$

Logo $$\hat{p} = \frac{m_2\hat{P}_1 - m_1\hat{P}_2}{m_1+m_2}$$

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

$$\begin{cases} \hat{P}_1 = \hat{p} + \frac{m_1}{M}\hat{P} \\ \hat{P}_2 = -\hat{p} + \frac{m_2}{M}\hat{P} \end{cases}$$

Agora:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$$

$$= \frac{\left(\hat{p} + \frac{m_1}{M}\hat{P}\right)^2}{2m_1} + \frac{\left(-\hat{p} + \frac{m_2}{M}\hat{P}\right)^2}{2m_2} + V(\hat{r}, \hat{R})$$

$$= \frac{\hat{p}^2}{2}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) + \frac{1}{M}\hat{P}\cdot\underbrace{(\hat{p} - \hat{p})}_{=0}$$

$$+ \frac{1}{2M^2}\underbrace{(m_1 + m_2)}_{=M}\hat{P}^2 + V(\hat{r}, \hat{R})$$

$$= \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\hat{P}^2}{2M} + V(\hat{r}, \hat{R})$$

se $\vec{n}$ existirem forças externas $V(\hat{r}, \hat{R}) = V(\hat{r})$ apenas,

logo: $$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{P}^2}{2M}}_{\text{M. livre do CM}} + \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r})}_{\text{movimento da coordenada relativa num potencial}}$$

Assim $\psi(\vec{r},\vec{R}) = u(\vec{r})\, e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}$

e

$$\hat{H}\psi(\vec{r},\vec{R}) = E\psi(\vec{r},\vec{R})$$

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) + \frac{\hat{P}^2}{2M}\right) u(\vec{r})\, e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = E u(\vec{r})\, e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r})\right) u(\vec{r}) = \left(E - \frac{\hbar^2 K^2}{2M}\right) u(\vec{r})$$

↪ problema de 1 partícula com massa efetiva μ...

Para o problema de um átomo de H, temos

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq \frac{m_e \cancel{m_p}}{\cancel{m_p}} = m_e$$

dado que $m_e \ll m_p$, ou seja podemos ignorar o movimento do protão em torno do CM...

Partículas idênticas: Operador de troca

Tanto quanto é possível afirmar experimentalmente, duas partículas atómicas, sejam elas 2 electrões, 2 protões, 2 neutrões, dois fotões são indistinguíveis entre si. O Hamiltoniano não relativístico toma a forma:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}_1, \hat{\vec{r}}_2),$$

tal que $V(\hat{\vec{r}}_1, \hat{\vec{r}}_2) = V(\hat{\vec{r}}_2, \hat{\vec{r}}_1)$, ou seja

o Hamiltoniano é invariante por troca de $\hat{\vec{p}}_1 \leftrightarrow \hat{\vec{p}}_2$, $\hat{\vec{r}}_1 \leftrightarrow \hat{\vec{r}}_2$. Para o caso de fermiões é necessário incluir os spins $\hat{\vec{\sigma}}_1$ e $\hat{\vec{\sigma}}_2$ das partículas se estivermos a falar de fermiões. Simbolicamente, escrevemos:

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1).$$ Se $\hat{P}_{12}$ for o operador unitário que troca as partículas, temos

$$\hat{P}_{12}\hat{H}(1,2)\hat{P}_{12}^{\dagger} = \hat{H}(2,1) = \hat{H}(1,2),$$

ou seja $$\hat{P}_{12}\hat{H}(1,2) = \hat{H}(1,2)\hat{P}_{12},$$ ou seja

$$[\hat{H}(1,2), \hat{P}_{12}] = 0.$$

Note-se que duas trocas deixam o sistema invariante pelo que $\hat{P}_{12}^2 = \hat{\mathbb{1}}$, ou seja $\hat{P}_{12}^2\hat{P}_{12}^{\dagger} = \hat{P}_{12}^{\dagger} \Leftrightarrow \hat{P}_{12} = \hat{P}_{12}^{\dagger}$, pelo que o operador de troca, além de unitário é também hermítico, de facto os seus valores próprios são

$$\hat{P}_{12}|\psi(1,2)\rangle = |\psi(2,1)\rangle = \lambda|\psi(1,2)\rangle$$

com $\lambda^2 = 1$, pelo que $\lambda = \pm 1$. Como

$\hat{A}(1,2)$ e $\hat{P}_{12}$ comutam podemos sempre escolher os autoestados de $\hat{A}(1,2)$ como auto estados de $\hat{P}_{12}$.

Assim, dada uma autofunção de $\hat{A}(1,2)$ $|u(1,2)\rangle$ podemos tomar as combinações

$$|\psi^S(1,2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|u(1,2)\rangle + |u(2,1)\rangle\right) \quad \text{(simétrica)}$$

$$|\psi^A(1,2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|u(1,2)\rangle - |u(2,1)\rangle\right) \quad \text{(anti-simétrica)}$$

De facto, $\hat{P}_{12}|\psi^A(1,2)\rangle$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\hat{P}_{12}|u(1,2)\rangle - \hat{P}_{12}|u(2,1)\rangle\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|u(2,1)\rangle - |u(1,2)\rangle\right]$$

$$= -|\psi^A(1,2)\rangle,$$ a

demonstração para $|\psi^S(1,2)\rangle$ é idêntica e fica como exercício.

Como escolher as funções adequadas para cada espécie de partículas. Tal deriva de uma observação experimental, acompanhada de um teorema profundo e cujo significado n se encontra completamente compreendido, na medida em que não dispomos de uma demonstração elementar do mesmo (como bem assinalou R. Feynman) e que por isso não iremos considerar, o teorema de spin-estatística. Assim, temos o princípio de Pauli:

1) Sistemas constituídos por partículas idênticas com spin semi-inteiro ($1/2, 3/2, 5/2, \ldots$) são descritos por funções de onda anti-simétricas (na troca de todas as coordenadas de 2 das partículas constituintes) e são chamados fermiões

2) Sistemas constituídos por partículas idênticas e spin inteiro ($0, 1, 2, \ldots$) são descritos por funções simétricas e são chamados bosões.

N fermiões num poço de potencial

Consideramos o caso de N fermiões que não interagem entre si, num poço de potencial

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}_i) \right)$$

Este Hamiltoniano pode escrever-se como $\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i$, em que $\hat{H}_i$ só atua sobre as coordenadas da partícula i. Os estados próprios de uma partícula são dados por

$\hat{H}_i \varphi_{n_i \sigma_i}(\vec{r}_i) = E_{n_i} \varphi_{n_i \sigma_i}(\vec{r}_i)$ já que $\hat{H}_i$ ñ depende do spin

A solução do problema completo é dado por

$$\hat{H}\,\psi_E(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \ldots, \vec{r}_N\sigma_N)$$

$$= \varphi_{n_1\sigma_1}(\vec{r}_1)\,\varphi_{n_2\sigma_2}(\vec{r}_2)\cdots\varphi_{n_N\sigma_N}(\vec{r}_N)$$

O problema é que esta função ñ é antissimétrica.

Consideremos o caso de duas partículas

$$\psi_E(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \varphi_{n_1\sigma_1}(\vec{r}_1)\,\varphi_{n_2\sigma_2}(\vec{r}_2)$$

ou

$$\psi_E(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \varphi_{n_1\sigma_2}(\vec{r}_2)\,\varphi_{n_2\sigma_1}(\vec{r}_1)$$

Se escolhermos

$$\psi^A(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{n_1\sigma_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2\sigma_2}(\vec{r}_2) - \varphi_{n_1\sigma_2}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2\sigma_1}(\vec{r}_1)\right]$$

Se trocarmos $\vec{r}_1, \sigma_1 \leftrightarrow \vec{r}_2, \sigma_2$ $\quad \psi^A(\vec{r}_2\sigma_2, \vec{r}_1\sigma_1)$

$$= -\psi^A(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2)$$

Mais, se $n_1 = n_2$ e $\sigma_1 = \sigma_2$ $\quad \psi^A(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = 0$

dois fermiões ñ podem ter todos os números quânticos iguais.

Isto também é válido se tomarmos $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$, $\sigma_1 = \sigma_2$

$$\phi^A(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_1\sigma_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{n_1\sigma_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2\sigma_1}(\vec{r}_1) - \varphi_{n_1\sigma_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2\sigma_1}(\vec{r}_1)\right] = 0$$

Uma forma condensada de escrever isto é:

$$\phi^A(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \varphi_{n_1\sigma_1}(\vec{r}_1) & \varphi_{n_2\sigma_1}(\vec{r}_1) \\ \varphi_{n_1\sigma_2}(\vec{r}_2) & \varphi_{n_2\sigma_2}(\vec{r}_2) \end{vmatrix}$$

A este determinante chama-se Determinante de Slater.
Para o sistema de N partículas, escrevemos

$$\phi^A(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \ldots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_{n_1\sigma_1}(\vec{r}_1) & \cdots & \varphi_{n_N\sigma_1}(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{n_1\sigma_N}(\vec{r}_N) & \cdots & \varphi_{n_N\sigma_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Também podemos escrever na linguagem de kets

$$\phi^A(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)|\sigma_1\rangle_1 & \varphi_{n_2}(\vec{r}_1)|\sigma_1\rangle_2 \\ \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)|\sigma_2\rangle_1 & \varphi_{n_2}(\vec{r}_2)|\sigma_2\rangle_2 \end{vmatrix}$$

$$\psi^A(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[\varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2)|\sigma_1,\sigma_2\rangle$$
$$- \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1)|\sigma_2,\sigma_1\rangle\Big]$$

Suponhamos que $\sigma_1 = \sigma_2 = +$, então

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\underbrace{\Big[\varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) - \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1)\Big]}_{\text{Parte orbital é antisimétrica}}|++\rangle$$

Se $\sigma_1 = +$, $\sigma_2 = -$, obtemos

$$\psi^A(\vec{r}_1+, \vec{r}_2-) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big[\varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2)|+-\rangle$$
$$- \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1)|-+\rangle\Big]$$

Podemos agora escrever

$$|S=1\ M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big[|+-\rangle + |-+\rangle\big]$$
$$|S=0\ M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big[|+-\rangle - |-+\rangle\big]$$

$$|+-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big[|S=1\ M_S=0\rangle + |S=0\ M_S=0\rangle\big]$$
$$|-+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\big[|S=1\ M_S=0\rangle - |S=0\ M_S=0\rangle\big]$$

$$\psi^A(\vec{r}_1+,\vec{r}_2-) = \frac{1}{2}\left[\varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) - \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1)\right]|S=1, M_S=0\rangle$$

$$+ \frac{1}{2}\left[\varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) + \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1)\right]|S=0\, M_S=0\rangle$$

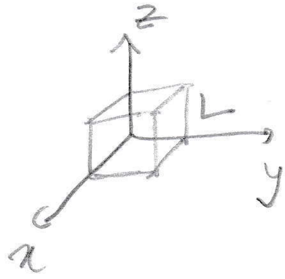
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi^A_{orb}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)|S=1\ \ M_S=0\rangle \right.$$
$$\left. + \psi^S_{orb}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)|S=0\ \ M_S=0\rangle\right]$$

onde: $\psi^A_{orb}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) - \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1)\right]$

$$\psi^S_{orb}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) + \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1)\right]$$

A parte orbital simétrica (resp. anti-simétrica) multiplica a parte de spin anti-simétrica (resp. simétrica) de modo a que a função de onda global seja anti-simétrica.

Eletrões livres numa caixa cúbica de aresta L: Gás de Fermi



$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{P}_i^2}{2m} \rightarrow \text{dentro da caixa}$$

$$\psi_E(\vec{r}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{\pi n_1 x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_2 y}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_3 z}{L}\right)$$

Com $E_{n_1,n_2,n_3} = \dfrac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$

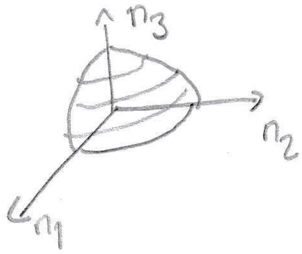
$n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \ldots$

Se $n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$ for o valor máximo que esta soma pode tomar, então

$$E_F = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2}$$

$\downarrow$ Energia de Fermi

Por outro lado se $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \leq n^2$ isso quer dizer que todos os estados estão contidos dentro do octante de uma esfera de raio n, com volume



$$V = \frac{1}{8}\left[\frac{4}{3}\pi n^3\right]$$

Como o volume de fase ocupado por cada estado é 1, $\Delta n = 1$

o número total de estados é pois

$$N_\ell = V_f = \frac{1}{6}\pi n^3$$

Como há dois eletrões por cada estado $(+,-)$, temos

$$N_e = 2N_\ell = \frac{1}{3}\pi n^3 \Leftrightarrow n = \left(\frac{3N_e}{\pi}\right)^{1/3} \text{ e}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2mL^2}\left(\frac{3N_e}{\pi}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3N_e}{\pi L^3}\right)^{2/3}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3n_e}{\pi}\right)^{2/3}$$ onde

$n_e = \frac{N_e}{V}$, a densidade de eletrões,

e onde $V = L^3$, o volume da caixa.

A energia total do gás é obtida somando todas as energias até n

$$E_{tot} = \underset{\substack{\downarrow \\ \text{deg. de spin}}}{2} \cdot \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\int_0^n d^3n'\, n'^2$$

$$= 2\cdot\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\cdot\frac{1}{8}\cdot 4\pi\int_0^n dn\, n^4$$

$$= \frac{\hbar^2\pi^3}{2mL^2}\cdot\frac{1}{5}\cdot n^5 = \frac{\hbar^2\pi^3}{10mL^2}n^5 = \frac{\hbar^2\pi^3}{10mL^2}\cdot\left(\frac{3N_e}{\pi}\right)^{5/3}$$

Note-se que $\mu = \frac{\partial E_{tot}}{\partial N_e}$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^3}{10 m L^2} \frac{3}{\pi} \cdot \left(\frac{3 N_e}{\pi}\right)^{2/3} \cdot \frac{5}{3}$$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^{\cancel{3}2}}{2\cancel{10} m L^2} \cdot \frac{\cancel{3}}{\cancel{\pi}} \left(\frac{3 N_e}{\pi}\right)^{2/3}$$

$$= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m L^2} \left(\frac{3 N_e}{\pi V}\right)^{2/3} = E_F$$

ou seja, o potencial químico, a energia necessária para adicionar uma partícula ao sistema é igual a E_F, o que faz todo o sentido, dado que todos os estados com energia inferior estão ocupados e o princípio de Pauli impede que possamos aí 'colocar' eletrões.